

MARTINA COSTA REIS

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA NÍQUEL(II)-
CARBOXIMETILCELULOSE-ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área Físico-Química, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Professor Dr. Eduardo Lemos de Sá

Co-orientador: Professor Dr. Ademir Carubelli

CURITIBA

2010

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Helena e Mário, pelo amor, carinho e compreensão;

Aos meus irmãos, Priscila e Gabriel, pelo apoio e carinho;

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

Aos professores Eduardo Lemos de Sá e Ademir Carubelli pela orientação e confiança no meu trabalho;

E ao Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DINE), em especial a Carla Daniele Canestraro e à professora Lucimara Stolz Roman, pela ajuda na obtenção e análise das micrografias de força atômica.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE SÍMBOLOS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1.1 Carboidratos ligantes	4
1.1.2 Propriedades do níquel.....	5
1.1.3 Ácidos e bases de Pearson	6
1.1.4 Voltametria cídica.....	8
1.1.5 Critérios de reversibilidade.....	10
1.1.6 Critérios de irreversibilidade.....	13
1.1.7 Critérios de quase-reversibilidade	15
1.1.8 Critérios para identificar a presença de espécies eletroativas adsorvidas na superfície do eletrodo	16
1.1.9 Cronoamperometria	17
1.1.10 Mecanismos de nudeação.....	18
1.1.11 Diagramas de Pourbaix.....	23
1.1.12 Modelagem molecular.....	25
1.1.13 Microscopia de força atômica.....	29
2. OBJETIVOS.....	32
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	32
2.1.1 Objetivos específicos.....	32
3. PROCEDIMENTO TEÓRICO E EXPERIMENTAL	33
3.1 OTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS E CÁLCULO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	33
3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE POURBAIX	35
3.3 PREPARO DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS, EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 MODELO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS DE CARBOXIMETILCELULOSE COM NÍQUEL(II).....	38
4.2 MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA NÍQUEL(II)-CARBOXIMETILCELULOSE-ÁGUA	44
4.3 DIAGRAMAS DE POURBAIX DOS SISTEMAS NÍQUEL(II)-ÁGUA E NÍQUEL(II)-CARBOXIMETILCELULOSE-ÁGUA	48
4.4 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA NÍQUEL(II)-CARBOXIMETILCELULOSE-ÁGUA	50
4.4.1 Comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água na região de $0 \leq \text{pH} \leq 6,3$	51
4.4.2 Comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água na região de $6,3 \leq \text{pH} \leq 14,0$	55
4.4.3 Efeito do pH no comportamento eletroquímico dos complexos <i>Ni-CMC</i>	60
4.4.4 Efeito da temperatura no comportamento eletroquímico dos complexos <i>Ni-CMC</i>	65
4.4.5 Estabilidade eletroquímica da camada dos complexos <i>Ni-CMC</i> adsorvidos.....	66
4.5 ESTUDO DA NUCLEAÇÃO DO NÍQUEL NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE CARBOXIMETILCELULOSE SOBRE SUBSTRATOS POLIDOS DE PLATINA	68
5. CONCLUSÃO	75
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXO 1.....	82

ANEXO 2.....	108
ANEXO 3.....	110
ANEXO 4.....	116
ANEXO 5.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da carboximetilcelulose de sódio com grau de substituição igual a 1,0.....	1
Figura 2. Potencial em função do tempo em uma voltametria cíclica, voltamograma cíclico resultante e perfil da concentração em função do tempo.....	10
Figura 3. Pulso de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em que a espécie Ox não é eletroativa no potencial E_1 , mas é reduzida no potencial E_2 e transiente potencioestático resultante.....	18
Figura 4. Representação esquemática dos mecanismos de nucleação progressiva e instantânea em diferentes estágios	19
Figura 5. Vista plana dos núcleos hemisféricos aleatoriamente distribuídos na superfície do eletrodo e representação esquemática do crescimento e eventual sobreposição das zonas de difusão.....	20
Figura 6. Comparação das curvas teóricas dos mecanismos de nucleação instantânea e progressiva.....	22
Figura 7. Diagrama de Pourbaix simplificado para um metal M qualquer.....	23
Figura 8. Princípio de operação de um microscópio de força atômica	30
Figura 9. Estruturas moleculares otimizadas da unidade monomérica da carboximetilcelulose com DS igual a 1,0 e do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	34
Figura 10. Possíveis estruturas dos complexos NiL e NiL_2	39
Figura 11. Estrutura molecular otimizada do complexo NiL , ligante monodentado..	41
Figura 12. Estrutura molecular otimizada do complexo NiL , ligante bidentado.....	42
Figura 13. Estrutura molecular otimizada do complexo NiL_2 , ligante monodentado.	42
Figura 14. Estrutura molecular otimizada do complexo NiL_2 , ligante bidentado	43
Figura 15. Diagrama de Pourbaix simulado do sistema níquel(II)-água.....	49
Figura 16. Diagrama de Pourbaix simulado do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água.....	50
Figura 17. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina em solução pH 2,0 de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na presença e na ausência de CMC.....	52
Figura 18. Micrografia de força atômica da superfície do eletrodo de platina recoberta por camada de CMC (pH 2,0).....	53
Figura 19. Micrografia de força atômica da superfície polida do eletrodo de platina	54
Figura 20. Comparação entre soluções pH 13,0 de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e complexos Ni-CMC	55
Figura 21. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina em solução pH 11,0 dos complexos Ni-CMC e CMC	56
Figura 22. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina em solução pH 11,0 dos complexos Ni-CMC em diferentes velocidades de varredura.....	58
Figura 23. Dependência das correntes de pico anódico e catódico com a velocidade de varredura.....	58
Figura 24. Micrografia de força atômica da superfície do eletrodo de platina recoberta por camada dos complexos Ni-CMC (pH 12,0).....	59
Figura 25. Micrografia de força atômica da superfície do eletrodo de platina recoberta por camada dos complexos Ni-CMC (pH 8,0).....	60
Figura 26. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina em solução dos complexos Ni-CMC em diversos pH.....	61

Figura 27. Variação do potencial formal dos complexos <i>Ni-CMC</i> em função do pH e da temperatura	62
Figura 28. Curva simulada da distribuição da carboximetilcelulose em função do pH	63
Figura 29. Voltamograma típico do eletrodo de platina no intervalo de $6,3 \leq \text{pH} \leq 10,0$ e em solução dos complexos <i>Ni-CMC</i>	65
Figura 30. Dependência da corrente de pico anódico em função do pH e da temperatura para os complexos <i>Ni-CMC</i>	66
Figura 31. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina recobertos por camada dos complexos <i>Ni-CMC</i> : primeira, segunda, terceira e quarta transferência para solução pH 12,0 de eletrólito suporte	67
Figura 32. Transientes potencioestáticos obtidos para a redução do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ sobre substratos polidos de platina para soluções contendo ou não carboximetilcelulose.	68
Figura 33. Curvas de corrente <i>versus</i> inverso da raiz quadrada do tempo para redução do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ em soluções eletrolíticas contendo ou não carboximetilcelulose	70
Figura 34. Comparação dos perfis gráficos da corrente normalizada $(i/i_m)^2$ <i>versus</i> tempo normalizado (t/t_m) para redução do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ na presença de CMC sobre platina.....	71
Figura 35. Comparação dos perfis gráficos da corrente normalizada $(i/i_m)^2$ <i>versus</i> tempo normalizado (t/t_m) para redução do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ sobre platina.....	71
Figura 36. Representação esquemática da nucleação do níquel na ausência e na presença de carboximetilcelulose em vários estágios.....	73
Figura 37. Micrografias de força atômica obtidas para substratos polidos de platina: nucleação do níquel na presença e na ausência de carboximetilcelulose.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de ácidos e bases de Lewis de acordo com os princípios de acidez e basicidade propostos por Pearson.....	7
Tabela 2. Critérios de avaliação de processos eletroquímicos quanto às taxas de transferência de massa e de elétrons.....	16
Tabela 3. Comparação dos métodos utilizados em modelagem molecular.....	28
Tabela 4. Dados termodinâmicos das espécies constituintes dos sistemas níquel(II)-água e níquel(II)-carboximetilcelulose-água a 298,15 K e 1,00 bar.....	36
Tabela 5. Parâmetros geométricos das estruturas otimizadas dos complexos NiL e NiL ₂	41
Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos das geometrias otimizadas dos complexos NiL e NiL ₂ a 298,15 K em fase gasosa.....	44
Tabela 7. Variação do potencial formal dos complexos <i>Ni-CMC</i> em função do pH e da temperatura.....	64

LISTA DE SÍMBOLOS

$:Y$	Base de Lewis
$[(CMC)_{TOTAL}]$	Concentração total de carboximetilcelulose
$[L]_{TOTAL}$	Concentração total dos sítios ligantes da carboximetilcelulose
$[M(CMC)]$	Concentração de metal coordenado à molécula de carboximetilcelulose
A	Área do eletrodo planar
A'	Taxa de nucleação
C_j	Concentração da espécie j
C_j^*	Concentração da espécie j no seio da solução
$^{\circ}K$	Constante de estabilidade média
D_j	Coeficiente de difusão da espécie j
E	Potencial elétrico
E_g	Diferença de energia entre os orbitais de fronteira
E_i	Potencial inicial
$E^{\circ'}$	Potencial formal
E_p	Potencial de pico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{SHE}	Potencial do eletrodo padrão de hidrogênio
F	Constante de Faraday
F'	Grupo funcional
H	Íon $H^+(aq)$
i	Corrente elétrica
i_d	Corrente de difusão
i_i	Corrente observada durante a nucleação instantânea
i_m	Corrente transiente máxima
i_p	Corrente de pico
i_{pa}	Corrente de pico anódico
i_{pc}	Corrente de pico catódico
i_{pp}	Corrente observada durante a nucleação progressiva
K	Constante de estabilidade

K_{11}^H	Constante parcial de protonação dos grupos alcoolato da molécula de carboximetilcelulose
K_{12}^H	Constante parcial de protonação dos grupos carboxilato da molécula de carboximetilcelulose
K_1^L	Constante parcial de formação do complexo de carboximetilcelulose com níquel(II), proporção metal:ligante 1:1
K_2^L	Constante parcial de formação do complexo de carboximetilcelulose com níquel(II), proporção metal:ligante 1:2
k^o	Constante cinética heterogênea padrão de uma reação
L	Grupos ligantes da molécula de carboximetilcelulose
M	Íon metálico
MM	Massa Molar
n	Quantidade de matéria
N(t)	Densidade de núcleos no tempo t
N_∞	Densidade inicial de núcleos
Ox	Forma oxidada da espécie química reagente
R	Constante dos gases ideais
R'	Cadeia da carboximetilcelulose
Red	Forma reduzida da espécie química reagente
S_m^o	Entropia molar padrão
T	Temperatura absoluta
t	Tempo
t_m	Tempo transiente máximo
v	Velocidade de varredura
x	Distância em relação à superfície do eletrodo
X	Ácido de Lewis
α	Coeficiente de transferência
β_{12}^H	Constante global de protonação da molécula de carboximetilcelulose
β_j	Constante de equilíbrio de Langmuir da espécie j
β_{12}^L	Constante global de formação do complexo de carboximetilcelulose com níquel(II), proporção metal:ligante 1:2
Γ_j	Concentração superficial da espécie j
ΔG_f^o	Energia livre de formação padrão

ΔH_f°	Entalpia de formação padrão
θ	Fração da área do eletrodo coberta por zonas de difusão
θ_i	Fração da área do eletrodo coberta por zonas de difusão na nucleação instantânea
θ_p	Fração da área do eletrodo coberta por zonas de difusão na nucleação progressiva
ρ	Densidade

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atômica
CMC	Carboximetilcelulose
DS	Grau de substituição
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
NDDO	Sobreposição orbitalar diatômica negligenciada
<i>Ni-CMC</i>	Complexos de carboximetilcelulose com níquel(II)
NiHL_x	Complexos <i>Ni-CMC</i> com o ligante parcialmente protonado
NiL₁b	Complexo níquel(II)-carboximetilcelulose, proporção metal:ligante 1:1, ligante bidentado
NiL₁m	Complexo níquel(II)-carboximetilcelulose, proporção metal:ligante 1:1, ligante monodentado
NiL₂b	Complexo níquel(II)-carboximetilcelulose, proporção metal:ligante 1:2, ligante bidentado
NiL₂m	Complexo níquel(II)-carboximetilcelulose, proporção metal:ligante 1:2, ligante monodentado
NiL_x	Complexos <i>Ni-CMC</i> com o ligante totalmente deprotonado
PM6	Método paramétrico 6
RHF	Método Hartree-Fock restrito
RMS	Valor quadrático médio
ROHF	Método Hartree-Fock restrito de esfera aberta
SCC	Capacidade complexante
SCE	Eletrodo saturado de calomelano
UHF	Método Hartree-Fock irrestrito

RESUMO

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero aniônico derivado da celulose capaz de formar complexos metálicos estáveis em meio aquoso, sendo amplamente empregada nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Apesar das aplicações tecnológicas dos complexos metálicos de CMC já serem conhecidas, o comportamento eletroquímico destes complexos ainda não foi relatado na literatura. Neste trabalho, o comportamento eletroquímico e a estabilidade termodinâmica do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água foram estudados respectivamente através das técnicas de potenciometria dinâmica e da construção de diagramas de Pourbaix. Além disso, cálculos semi-empíricos PM6 foram realizados para determinar as prováveis geometrias, bem como a entalpia, entropia molar e energia livre de formação dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II). Os resultados revelaram que em meio ácido, moléculas de CMC estão adsorvidas na superfície do eletrodo de platina, inibindo parcialmente a oxi-redução dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ e alterando o crescimento dos núcleos de níquel sobre platina. Por sua vez, em meio alcalino, os complexos NiL e NiL_2 coexistem em solução em detrimento dos hidróxidos de níquel(II) e seu comportamento eletroquímico é típico de espécies eletroativas que participam de uma semi-reação eletroquímica envolvendo razão unitária entre íons $\text{H}^+(\text{aq})$ e elétrons. Ainda, a modelagem molecular mostrou que os complexos de carboximetilcelulose com níquel(II) não estão livres de tensão estérica e apresentam geometria octaédrica distorcida. Os resultados aqui obtidos são úteis na compreensão das propriedades químicas de outros complexos metálicos de carboximetilcelulose, no desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados e de banhos de eletrodeposição *etc.*

Palavras-chave: Níquel, complexos, carboximetilcelulose, adsorção, diagramas de Pourbaix.

ABSTRACT

Carboxymethylcellulose (CMC) is an anionic polymer derived from cellulose capable forming stable metal complexes in aqueous solution, being widely used in food and pharmaceutical industries. Despite the many technological applications of metal complexes of CMC are already known, the electrochemical behavior of these complexes has not been reported in the literature. In this work, the electrochemical behavior and the thermodynamic stability of the system nickel(II)-carboxymethylcellulose-water were studied by the techniques of dynamic potentiometry and the construction of Pourbaix diagrams, respectively. In addition, PM6 semiempirical calculations were performed in order to determine the most probable geometries, as well as the enthalpy, molar entropy and free energy of formation of nickel(II)-carboxymethylcellulose complexes. The results showed that in acid media, CMC molecules are adsorbed on the electrode surface, partially inhibiting the redox processes of ions $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ and changing the growth of nickel nuclei on platinum. In turn, in alkaline media, the complexes NiL and NiL_2 coexist in solution in detriment to the nickel(II) hydroxides and its electrochemical behavior is typical of electroactive species which participate in half-reaction involving unitary ratio between ions $\text{H}^+(\text{aq})$ and electrons. Moreover, molecular modeling showed that the nickel(II)-carboxymethylcellulose complexes are not free of steric tension and present distorted octahedral geometry. The results obtained are useful in understanding the chemical properties of other metal complexes of carboxymethylcellulose, in the development of chemically modified electrodes, in electroplating *etc.*

Keywords: Nickel, complexes, carboxymethylcellulose, adsorption, Pourbaix diagrams.

1. INTRODUÇÃO

A carboximetilcelulose (CMC) de sódio é um dos mais importantes derivados da celulose, sendo amplamente utilizada nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, cosméticos dentre outras. CMC é um éter de celulose produzido pela reação do álcali de celulose com ácido monodloroacético, em uma reação conhecida como síntese de Williamson [1]. Quando purificada, a carboximetilcelulose de sódio (Figura 1) é um pó branco finamente dividido, atóxico, inodoro e biodegradável que pode ser dissolvido em água, comportando-se como um polímero aniônico cuja reação de dissociação é,



Onde R' compreende o restante da cadeia da carboximetilcelulose.

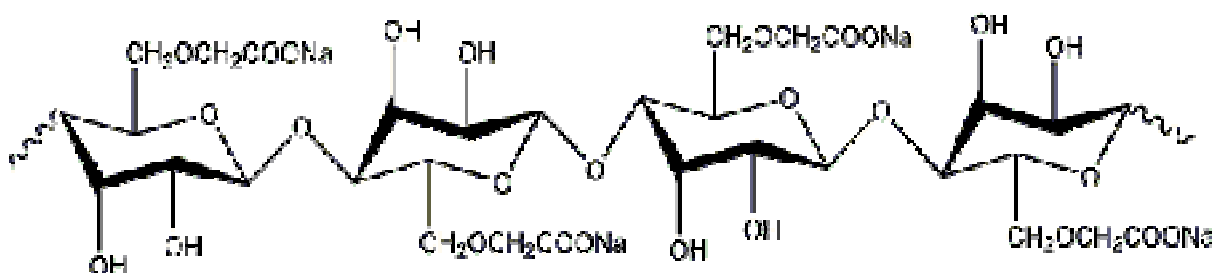


Figura 1. Estrutura molecular da carboximetilcelulose de sódio com grau de substituição igual a 1,0 [2].

Éteres de celulose, tais como a CMC, são polímeros de longas cadeias. A estrutura molecular da carboximetilcelulose baseia-se em uma estrutura polimérica composta de unidades repetidas de celobiose, que por sua vez são compostas de duas unidades de anidroglicose (resíduos de β-glucopirranose). Cada unidade de anidroglicose contém três grupos hidroxila e através da substituição do hidrogênio das hidroxilas por grupos carboximetila, a carboximetilcelulose é obtida [2]. O número de grupos hidroxila substituídos por unidade de anidroglicose é denominado de grau de substituição DS (Substitution Degree, sigla inglesa). Se todos os

hidrogênios das três hidroxilas são substituídos, o valor de DS é igual a 3,0. Entretanto, um DS igual a 3,0 é impossível de ser obtido na prática devido ao aumento do impedimento estéreo associado a cada substituição por grupos carboximetila [1].

A solubilidade e outras propriedades físicas, como a densidade de carga ao longo da cadeia da CMC, dependem do grau de substituição da molécula. O aumento da massa molar do polímero também influencia na solubilidade do sal e na viscosidade da solução. De um modo geral, o aumento da massa molar provoca um rápido aumento da viscosidade das soluções e a solubilidade ótima é obtida com o menor grau de substituição possível. O grau de neutralização dos grupos carboximetila também influencia na viscosidade da solução, podendo ser controlado através do pH: no fim da etapa de carboximetilação, a mistura reacional contém um pequeno excesso de hidróxido de sódio, que frequentemente é neutralizado. Todavia, o ponto neutro da CMC está próximo de pH 8,3 e o pH da mistura reacional geralmente é ajustado para o intervalo de pH 7,0 a 7,5. Se o pH no qual a CMC foi neutralizada é inferior ou igual a pH 6,0, o produto quando seco é parcialmente solúvel em água e as soluções apresentam aspecto gelatinoso [3,4].

Recentemente, CMC destacou-se na literatura [5-9] devido a sua habilidade em complexar cátions metálicos em soluções aquosas. Esta habilidade foi, então, explorada no tratamento de águas residuais, desenvolvimento de implantes dentários e biosensores e mais recentemente, como agente retardante de chamas [10,11]. Hosny *et al.* [5,6] e Franco *et al.* [7,9] desenvolveram estudos sobre a síntese dos complexos de CMC com íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$, dentre outros cátions e seus estudos indicaram que os grupos carboxilato e alcoolato da molécula de CMC são os principais grupos funcionais envolvidos na coordenação do metal.

Os equilíbrios de protonação da molécula de CMC, assim como os equilíbrios de formação dos complexos metálicos de carboximetilcelulose, são representados abaixo:





Onde L denota os sítios ligantes da molécula de CMC e M, um íon metálico qualquer.

As Equações 2 e 3 representam os equilíbrios de protonação dos grupos alcoolato e carboxilato presentes na cadeia de CMC, respectivamente. Os valores de pKa relacionados às Equações 2 e 3 são pKa₁= 11,7 e pKa₂=3,0 [7].

Nas últimas décadas, houve um aumento do número de trabalhos sobre as propriedades químicas dos complexos metálicos de CMC. Entretanto, ainda não há na literatura dados a respeito do comportamento eletroquímico destes complexos, bem como modelos químicos e/ou matemáticos que descrevam a estabilidade destas espécies em meio aquoso. Neste trabalho, o comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água foi estudado em função do pH e temperatura. Além disso, considerações teóricas foram feitas a fim de desenvolver um modelo estrutural e termodinâmico capaz de interpretar a interação da molécula de carboximetilcelulose com níquel(II). Os resultados aqui descritos são de relevância para a compreensão da interação entre moléculas de glicídios e íons metálicos, desenvolvimento de sensores eletroanalíticos e eletrodeposição.

1.1 Revisão bibliográfica

1.1.1 Carboidratos ligantes

Os carboidratos constituem a classe mais abundante de moléculas na natureza e apresentam imensa variedade de aplicações biológicas, industriais e clínicas. Na literatura [12], é reconhecido o uso de complexos metálicos de oligo ou polissacarídeos no transporte de íons metálicos através de membranas celulares, no tratamento clínico de contaminação por metais radioativos e no uso como fungicida na agricultura.

A interação entre carboidratos e íons metálicos já é conhecida desde o início do século XX, porém o estudo dos complexos metálicos formados por moléculas de glicídios continua ainda relativamente inexplorado. Uma das razões para isto é que a análise quantitativa dos equilíbrios de coordenação entre íons metálicos e moléculas de carboidratos é difícil de ser estudada devido à baixa estabilidade dos complexos em soluções aquosas neutras ou ácidas. Além da influência do pH na estabilidade dos complexos, o tamanho do cátion metálico também é um dos fatores que determinam a estabilidade destes compostos de coordenação. Íons metálicos grandes forçam mudanças na cadeia dos carboidratos que muitas vezes conduzem a conformações de elevada energia. Igualmente, em soluções de carboidratos, as moléculas de glicídio estão em constante equilíbrio de conformações, de modo que os confômeros podem interagir de diferentes formas com os íons metálicos, dificultando ainda mais o estudo destes complexos.

O desenvolvimento de técnicas espectroscópicas mais sofisticadas (ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, difração de raios X) aliado ao emprego dos métodos de modelagem molecular possibilitou superar as dificuldades inerentes à elucidação das estruturas dos complexos metálicos de carboidratos [13,14]. Todavia, estudos eletroquímicos e termodinâmicos destes complexos ainda são escassos, constituindo uma ampla área de conhecimento que ainda necessita ser explorada.

1.1.2 Propriedades do níquel

Nos complexos de níquel, níquel é predominantemente divalente. Contudo, a relativa baixa energia dos orbitais s e d permite ao níquel assumir estados de oxidação variando de zero a IV, sendo este último comum quando níquel está coordenado aos ligantes de campo fraco. Por sua vez, o estado de oxidação zero tem sido observado para os complexos cujos ligantes são capazes de formar ligações π , como por exemplo, CO. Os demais estados de oxidação conduzem à formação de complexos lábeis de baixa estabilidade em solução aquosa que geralmente são fortes agentes oxidantes [15].

Além da versatilidade nos estados eletrônicos, os complexos de níquel também apresentam grande variedade nas geometrias assumidas. Complexos octaédricos e quadrado planares são as geometrias mais comuns, enquanto que as geometrias tetraédrica, bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada são as mais raras.

Para níquel(II), duas formas cristalinas de hidróxidos podem existir: a fase hidratada α -Ni(OH)₂(aq) cuja fórmula real é Ni(OH)₂.xH₂O, onde $0,5 \leq x \leq 0,7$, e a fase desidratada β -Ni(OH)₂(s), que corresponde ao hidróxido de níquel de coloração verde observado em soluções alcalinas. A desidratação da fase alfa, isto é, a transformação de α -Ni(OH)₂(aq) para β -Ni(OH)₂(s) pode ocorrer pelo envelhecimento de uma solução de α -Ni(OH)₂(aq) ou por via eletroquímica.

Óxidos de níquel(II) podem ser formados hidroteticamente ou através da desidratação das duas formas de Ni(OH)₂ em temperaturas superiores a 513,15 K. A oxidação dos hidróxidos de níquel(II) em meio fortemente alcalino produz diversos óxidos com propriedades semi-condutoras. Em virtude da imensa variedade de óxidos de níquel(II) estáveis, a nomenclatura das diferentes fases dos óxidos de níquel(II) nem sempre é coerente [16]. Por exemplo, Marcel Pourbaix [17] referiu-se à forma β -Ni(OH)₂(s) como NiO(s) hidratado. Outras nomenclaturas associando os óxidos aos hidróxidos de níquel(II) já foram utilizadas por diferentes autores [18], mas recentemente convencionou-se [19] que o produto da oxidação do β -Ni(OH)₂(s) é denotado como β -NiOOH(s), ao passo que o produto da oxidação do α -Ni(OH)₂(aq) é denotado como fase gama, γ -NiO₂(s).

1.1.3 Ácidos e bases de Pearson

Uma das mais importantes reações químicas é a reação ácido-base,



Onde X é o ácido de Lewis, :Y a base de Lewis e X:Y o complexo formado entre as espécies X e :Y pela doação parcial de elétrons de :Y para a X. Exemplos destes complexos incluem compostos de coordenação e íons complexos em que X é um íon metálico, denominado de reagente eletrofílico, e o ligante :Y, é o reagente nucleofílico.

Diversos foram os autores que tentaram caracterizar melhor o comportamento ácido e básico das espécies X e :Y sem recorrer as já bem conhecidas teorias de acidez e basicidade propostas por Arrhenius, Brønsted e Lowry. Dentre as teorias alternativas que obteve maior sucesso, destaca-se a teoria proposta por Ralph Pearson [20] em que os ácidos e bases de Lewis eram divididos em duas categorias distintas: ácidos moles e duros e bases moles e duras. Parte do sucesso da teoria proposta por Pearson deve-se à facilidade com que a teoria explica diversos fatos experimentais, tais como solubilidade e estabilidade das espécies e comportamento eletroquímico.

Bases moles são bases de Lewis em que o átomo doador apresenta elevada polarizabilidade e baixa eletronegatividade; são espécies facilmente oxidáveis e apresentam orbitais de baixa energia vazios. Bases duras, por sua vez, têm propriedades opostas. O átomo doador apresenta baixa polarizabilidade e alta eletronegatividade; são espécies difíceis de serem oxidadas e apresentam orbitais de alta energia vazios.

As propriedades dos ácidos duros e moles são similares às das bases. Ácidos duros são espécies pequenas de elevado estado de oxidação cujos elétrons de valência não são facilmente excitados. Ácidos moles apresentam baixa densidade de carga positiva ou nula, elevado tamanho e os elétrons externos são facilmente excitados. Cabe destacar que, embora os ácidos e bases de Lewis sejam classificados como espécies duras ou moles, não existe uma fronteira nítida que define o comportamento duro ou mole de uma determinada espécie química. Diante

disto, as espécies químicas que apresentam características tanto de espécies duras quanto de espécies moles definem uma classe denominada de intermediária. A Tabela 1 distingue diversas bases e ácidos de Lewis de acordo com sua dureza ou moleza.

Tabela 1. Classificação de ácidos e bases de Lewis de acordo com os princípios de acidez e basicidade propostos por Pearson.^a

	Duro	Mole
Ácido	Eu ³⁺ , Ca ²⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ , I ⁷⁺ , Cr ⁶⁺ , Mn ²⁺ , Ce ⁴⁺ , K ⁺ , Co ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Be ²⁺ , Sr ²⁺ , Zr ⁴⁺ , Mn ⁷⁺ , Sn ⁴⁺ , Si ⁴⁺ , As ³⁺ , Ga ³⁺ , N ³⁺ , Cl ³⁺ , Cl ⁷⁺ , I ⁵⁺	Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , CH ₂ , Cd ²⁺ , Hg ⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , Tl ⁺
Base	F ⁻ , NH ₃ , O ²⁻ , H ₂ O, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , OH ⁻ , RNH ₂ , CH ₃ COO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , N ₂ H ₄ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O	H ⁻ , R ⁻ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , CN ⁻ , CO, SCN ⁻ , I ⁻ , R ₃ P, R ₂ S, RS ⁻ , R ₃ As

^a Ácidos intermediários: Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, NO⁺, Sb³⁺, SO₂, Pb²⁺, Os²⁺.

Bases intermediárias: NO₂⁻, SO₃²⁻, Br⁻, N₂, N₃⁻, C₆H₅NH₂, C₅H₅N.

O caráter duro ou mole de um determinado ácido ou base é uma propriedade inerente ao átomo doador ou aceitador de elétrons e pode ser afetada pela presença dos átomos vizinhos. A adição de substituintes moles, polarizáveis, amolece um centro duro e a presença de um substituinte elétron-retirante reduz a moleza de um sítio. Assim, um simples princípio é utilizado para descrever a estabilidade química, bem como a solubilidade de muitas espécies: ácidos duros preferem se associar a bases duras e ácidos moles preferem se associar a bases moles, ou seja, espécies que apresentam elevada estabilidade química são resultantes da interação entre bases e ácidos de Pearson com características semelhantes [21]. A interação entre espécies de caráter duro é de natureza predominantemente iônica ao passo que a interação entre espécies moles é de caráter predominantemente covalente.

1.1.4 Voltametria cíclica

Técnicas potenciodinâmicas envolvem perturbações no potencial do eletrodo de trabalho a fim de monitorar a corrente gerada em função do tempo ou em alguns casos, observar a corrente aplicada em função do potencial [22]. Voltametria cíclica pertence à categoria de técnicas voltamétricas baseadas na técnica cronoamperométrica de varredura linear de potencial [23,24]. Na voltametria cíclica, o potencial do eletrodo de trabalho varia linear e ciclicamente com o tempo desde o potencial inicial E_1 até o potencial de inversão E_2 a uma velocidade de varredura v constante, retornando para o potencial E_3 na varredura inversa (Figura 2(a)).

As equações que governam o método voltamétrico envolvendo espécies eletroativas adsorvidas incluem a mesma equação de transferência de massa (Equação 9) e as mesmas condições iniciais (Equação 10) e semi-infinitas (Equação 11) utilizadas no caso de espécies eletroativas dissolvidas:

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \qquad \frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} \quad (9)$$

$$C_{Ox}(x,0) = C_{Ox}^* \qquad C_{Red}(x,0) = 0 \quad (10)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_{Ox}(x,t) = C_{Ox}^* \qquad \lim_{x \rightarrow \infty} C_{Red}(x,t) = 0 \quad (11)$$

Onde C_j^* e D_j são, respectivamente, a concentração no seio da solução e o coeficiente de difusão da espécie j , x a distância em relação à superfície do eletrodo e t , o tempo.

Contudo, a condição de fluxo é diferente daquela aplicada no caso da eletrólise de espécies dissolvidas, porque a reação global envolve tanto a eletrólise de Ox difundido como de Ox adsorvido para produzir Red que difunde para o *bulk* da solução e Red que permanece adsorvido na superfície do eletrodo. A equação geral de fluxo é, então,

$$D_{Ox} \left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_{Ox}(t)}{\partial t} = - \left[D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_{Red}(t)}{\partial t} \right] = \frac{i}{nFA} \quad (12)$$

Onde $\Gamma_{Ox}(t)$ e $\Gamma_{Red}(t)$ representam a concentração superficial de Ox e Red no tempo t (mol cm^{-2}), i , a corrente elétrica, n , o número de moles de elétrons transferidos na reação, F , a constante de Faraday e A , a área do eletrodo planar. A introdução destes termos requer equações adicionais relacionando Γ_j e concentração C_j . Frequentemente é assumido a isoterma de Langmuir, por ser uma das isotermas mais fáceis de serem manipuladas matematicamente:

$$\Gamma_{Ox}(t) = \frac{\beta_{Ox} \Gamma_{Ox,s} C_{Ox}(0,t)}{1 + \beta_{Ox} C_{Ox}(0,t) + \beta_{Red} C_{Red}(0,t)} \quad \Gamma_{Red}(t) = \frac{\beta_{Red} \Gamma_{Red,s} C_{Red}(0,t)}{1 + \beta_{Ox} C_{Ox}(0,t) + \beta_{Red} C_{Red}(0,t)} \quad (13)$$

Onde β_j é a constante de equilíbrio de Langmuir da espécie j . Desta forma, as condições iniciais devem ser completadas por:

$$t=0 \quad \Gamma_{Ox} = \Gamma_{Ox}^* \quad \Gamma_{Red} = 0 \quad (14)$$

A razão para o formato da curva voltamétrica (Figura 2(b)) não é imediatamente óbvia a partir das equações descritas acima, mas pode ser explicada através dos perfis de concentração apresentados na Figura 2(c). Se a varredura de potencial inicia-se em um potencial elétrico E mais positivo do que aquele do potencial formal E^0 do par redox Ox/Red e avança para valores mais negativos do que E^0 , quando um potencial suficientemente negativo é alcançado, a redução de Ox inicia-se e a concentração de Ox na superfície do eletrodo diminui. Isto implica que um gradiente de concentração $\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}$ torna-se estabelecido,

$\partial C_{Ox}(x,t) = C_{Ox}(x,t) - C_{Ox}^*$, e, então, de acordo com a primeira lei de Fick, a corrente começa a fluir. Tal gradiente de concentração inicial não permanece constante, visto que a camada de difusão (zona próxima ao eletrodo onde a concentração das espécies difere daquela do seio da solução) tende a aumentar com o tempo. Contudo, mais importante do que este efeito é a varredura linear do potencial em direção a potenciais mais negativos. Isto implica que para manter a concentração imposta pela equação de Nernst uma quantidade ainda maior de Ox deve ser reduzida, de forma que o gradiente de concentração aumente ainda mais. O valor máximo deste aumento é alcançado quando a concentração de Ox na superfície do eletrodo torna-se zero e, conseqüentemente, a corrente aumenta para um valor

máximo. Depois deste ponto, mesmo um aumento do potencial para valores cada vez mais negativos, o gradiente de concentração não pode aumentar mais. Ao contrário, ele decresce devido à relaxação resultante da expansão da camada de difusão com o tempo ($\partial C_{ox} = \text{constante}$, ∂x aumenta) e, assim, a corrente e a inclinação do perfil de concentração na superfície diminuem com o tempo (Figura 2(c)). Quando a direção da varredura de potencial é invertida, os mesmos fenômenos anteriormente mencionados se estabelecem para as espécies Red adsorvidas na superfície do eletrodo e obviamente, como consequência da variação do potencial para valores mais positivos, Red será oxidada.

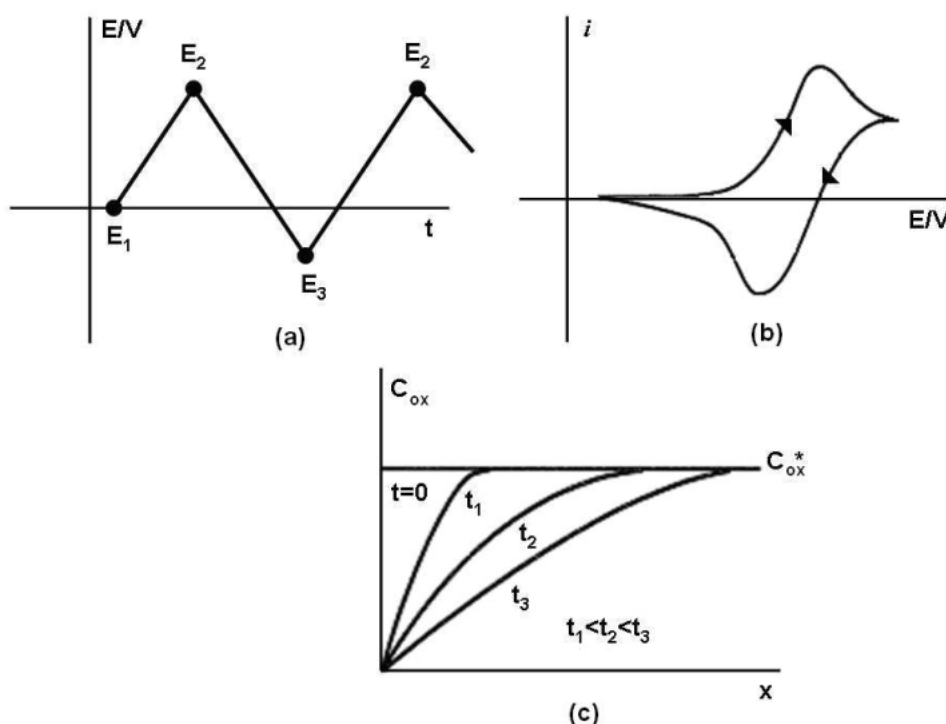


Figura 2. (a) Potencial em função do tempo em uma voltametria cíclica (b) voltamograma cíclico resultante e (c) perfil da concentração em função do tempo [23].

1.1.5 Critérios de reversibilidade

Um processo redox é definido eletroquimicamente reversível quando a taxa de transferência de elétrons é tão grande quanto à taxa de transporte de massa [23].

Considerando-se apenas o caso onde Ox adsorvido é eletroativo, a velocidade de varredura deve ser tão grande que Ox não tem tempo suficiente para difundir para a solução. Em alguns casos, uma camada de Ox adsorvido é formada mesmo quando a concentração da espécie em solução é pequena e nenhum potencial elétrico é aplicado ao eletrodo de trabalho [25,26]. Assim, assumindo que dentro do intervalo de potenciais da onda, a concentração superficial Γ é independente de E, a Equação 15 pode ser descrita:

$$-\frac{\partial \Gamma_{Ox}(t)}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_{Red}(t)}{\partial t} = \frac{i}{nFA} \quad (15)$$

Sob estas condições, a Equação 15 implica que a redução de Ox adsorvido produza Red adsorvido com nenhuma adsorção ou dessorção de espécies durante a varredura. A Equação 15 combinada com a Equação 14 produz,

$$\Gamma_{Ox}(t) + \Gamma_{Red}(t) = \Gamma_{Ox}^* \quad (16)$$

E da Equação 13,

$$\frac{\Gamma_{Ox}(t)}{\Gamma_{Red}(t)} = \frac{\beta_{Ox} \Gamma_{Ox,s} C_{Ox}(0,t)}{\beta_{Red} \Gamma_{Red,s} C_{Red}(0,t)} = \frac{b_{Ox} C_{Ox}(0,t)}{b_{Red} C_{Red}(0,t)} \quad (17)$$

Onde $b_{Ox} = \beta_{Ox} \Gamma_{Ox,s}$ e $b_{Red} = \beta_{Red} \Gamma_{Red,s}$. Se a reação é reversível, então:

$$\frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} = \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (E - E^{o'}) \right] \quad (18)$$

Combinando as Equações 17 e 18,

$$\frac{\Gamma_{Ox}(t)}{\Gamma_{Red}(t)} = \left(\frac{b_{Ox}}{b_{Red}} \right) \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (E - E^{o'}) \right] \quad (19)$$

Onde R é a constante dos gases ideais e T, é a temperatura absoluta.

A combinação das Equações 15, 16 e 19 com,

$$\frac{i}{nFA} = -\frac{\partial \Gamma_{Ox}(t)}{\partial t} = \left[\frac{\partial \Gamma_{Ox}(t)}{\partial E} \right] v \quad (20)$$

E considerando,

$$E = E_i - vt \quad (21)$$

Onde v é a velocidade de varredura e E_i , o potencial inicial, resulta na equação para curvas i - E :

$$i = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma_{Ox}^* (b_{Ox} / b_{Red}) \exp[(nF / RT)(E - E^{o'})]}{RT \{1 + (b_{Ox} / b_{Red}) \exp[(nF / RT)(E - E^{o'})]\}^2} \quad (22)$$

Dessa forma, a corrente de pico é dada por,

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma_{Ox}^* \quad (23)$$

E o potencial de pico por,

$$E_p = E^{o'} - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{b_{Ox}}{b_{Red}} \right) \quad (24)$$

A corrente de pico é diretamente proporcional à velocidade de varredura em contraste com a dependência de $v^{1/2}$ observada para ondas reversíveis de espécies dissolvidas e a relação linear entre as correntes de pico e a velocidade de varredura é indicativa de processos adsorptivos [23,25]. Para uma reação nemstiniana sob condições de uma isoterma de Langmuir, $E_{pa} = E_{pc}$, a altura total de meio pico é dada por:

$$\Delta E_{p,1/2} = 3,53 \frac{RT}{nF} \quad (25)$$

A localização de E_p com relação a E° depende da adsorção de Ox e Red. Se Ox está mais intensamente adsorvido do que Red, a onda catódica é deslocada para potenciais mais negativos do que E° . Se Red está mais intensamente adsorvido do que Ox, a onda anódica ocorre em potenciais mais positivos do que E° [26]. No caso de espécies eletroativas adsorvidas na superfície do eletrodo, o potencial de pico E_p é independente da velocidade de varredura (Equação 24) e a separação entre os potenciais de meio pico catódico e anódico é igual a 90,6 mV/n a 298,15 K (Equação 25). A medida da diferença entre os potenciais de pico muitas vezes diferencia-se de 10 a 20 mV do valor teórico, todavia, este desvio não interfere no critério de reversibilidade. Outras características de um processo reversível envolvendo espécies adsorvidas na superfície do eletrodo são: a razão entre a corrente de pico e a velocidade de varredura v é mantida constante e a razão entre as correntes de pico anódico e catódico é constante e igual à unidade.

Antes de considerar os casos subsequentes, é importante discutir o significado de um processo eletroquimicamente reversível. Para tanto, faz-se necessário considerar um dos mais importantes fatores que contribuem para intensificar a barreira de energia de ativação para a etapa redox: a extensão da reorganização da estrutura molecular da espécie Red durante a etapa de transferência de elétrons. Quanto menor é a organização estrutural do produto, mais o processo se aproxima da reversibilidade, isto é, quanto maior a semelhança estrutural entre Red e Ox, maior a reversibilidade do processo [27].

1.1.6 Critérios de irreversibilidade

Se a taxa de transferência de elétrons é menor do que a taxa de transporte de massa, o sistema não está mais em equilíbrio e, portanto, não obedece à equação de Nemst [23]. Como resultado disto, o processo é controlado pela taxa de transferência de carga e é definido como irreversível.

Para o caso onde Ox adsorvido é reduzido em uma única etapa totalmente irreversível envolvendo um único elétron, as condições nernstinianas de contorno

aplicadas à isotema de Langmuir são substituídas por um fator cinético, similar ao que é usado para reagentes dissolvidos [25]:

$$\frac{i}{FA} = k_f \Gamma_{\text{ox}}(t) \quad (26)$$

Considerando,

$$k_f = k_{fi} \exp(at) \quad k_{fi} = k^0 \exp\left[-\alpha f(E_i - E^{o'})\right] \quad a = \alpha f v \quad (27)$$

Onde k^0 , α e f representam respectivamente a constante de velocidade heterogênea padrão, o coeficiente de transferência e F/RT e, combinando as Equações 20, 26 e 27, obtém-se:

$$\frac{d\Gamma_{\text{ox}}(t)}{dt} = -k_{fi} \exp(at) \Gamma_{\text{ox}}(t) \quad (28)$$

Desta forma, a Equação 28 pode ser resolvida considerando a condição inicial, $t=0$, $\Gamma_{\text{ox}}(t) = \Gamma_{\text{ox}}^*$, para fornecer a expressão para a curva i - E :

$$i = F A k_f \Gamma_{\text{ox}}^* \exp\left(\frac{RT k_f}{\alpha F v}\right) \quad (29)$$

A dependência da corrente com o potencial é obtida pela substituição de k_f na Equação 29.

Os valores das coordenadas de pico são dados por:

$$i_p = \frac{\alpha F^2 A v \Gamma_{\text{ox}}^*}{2,718 RT} \quad (30)$$

$$E_p = E^{o'} + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{RT k^0}{\alpha F v}\right) \quad (31)$$

$$\Delta E_{p,1/2} = 2,44 \left(\frac{RT}{\alpha F} \right) \quad (32)$$

Da mesma forma que no caso reversível, a corrente de pico é proporcional à velocidade de varredura ν , mas as ondas apresentam uma forma distorcida em relação à forma simétrica.

A fim de caracterizar um processo irreversível seria necessário calcular parâmetros termodinâmicos ou até mesmo cinéticos, tais como k_f e α . Infelizmente, a determinação destes parâmetros não é tão simples. Entretanto, um processo pode ser definido como irreversível se as ondas se deslocam para valores de potenciais mais negativos à medida que a velocidade de varredura aumenta. Além disso, para um processo irreversível, a resposta anódica é ausente e a razão entre as correntes de pico anódico e catódico não pode ser calculada. Contudo, a ausência de picos durante a varredura anódica não é suficiente para diagnosticar um processo irreversível. Em muitos casos, a presença de outras reações químicas envolvendo espécies Red pode fazer os picos anódicos desaparecerem. Em outros, alguma reorganização estrutural importante pode provocar separações de picos bastante pronunciadas. Assim, a transferência de elétrons aparentemente torna-se irreversível e a resposta anódica pode escapar da detecção em uma faixa limitada de potencial [27].

1.1.7 Critérios de quase-reversibilidade

Não é incomum que o processo de transferência de elétrons em baixas velocidades de varredura comporta-se reversivelmente e que em altas velocidades de varredura o processo comporta-se irreversivelmente. Um processo quase-reversível ocorre quando a taxa de transferência de elétrons é da mesma ordem de magnitude da taxa de transporte de massa [23].

O tratamento para o caso de uma etapa quase-reversível envolvendo um único elétron segue o tratamento matemático apresentado na seção anterior, mas envolve considerações a respeito da reação inversa assim como das isotermas de adsorção de Ox e Red [25].

Assim, observa-se que as consequências de um processo quase-reversível seriam intermediárias entre aquelas típicas de um processo reversível - ocorrência de reorganizações não significativas na estrutura - e aquelas típicas de um processo irreversível - destruição da estrutura. Portanto, a quase-reversibilidade eletroquímica sugere que durante a etapa redox a estrutura molecular de Ox seria alterada, mas sem haver a quebra de um número significativo de ligações [27].

As informações acerca dos critérios de reversibilidade, quase-reversibilidade e irreversibilidade estão sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2. Critérios de avaliação de processos eletroquímicos quanto às taxas de transferência de massa e de elétrons [28].

Reversível	Quase-reversível	Irreversível
	Assimetria da curva <i>i</i> -E	
Simetria da curva <i>i</i> -E	$\Delta E_{p,1/2} > 3,53RT/nF$	Assimetria da curva <i>i</i> -E
$\Delta E_{p,1/2} = 3,53RT/nF$	$i_{pa}/i_{pc} \neq 1$	Ausência da resposta anódica
E_p independente de ν	Baixa ν , reversibilidade	i_{pa}/i_{pc} ausente
$i_{pa}/i_{pc} = 1$	Alta ν , irreversibilidade	

1.1.8 Critérios para identificar a presença de espécies eletroativas adsorvidas na superfície do eletrodo

É possível diagnosticar a presença de espécies eletroativas adsorvidas na superfície do eletrodo avaliando-se a relação da velocidade de varredura e/ou da concentração das espécies no seio da solução com as correntes de pico observadas nos voltamogramas.

Há três testes rápidos que podem ser aplicados [25]. O primeiro teste, que é estritamente qualitativo, é observar a forma geral das curvas *i*-E. Se as voltametrias mostram mais simetria do que aquelas obtidas para casos reversíveis envolvendo apenas espécies dissolvidas, ou aumento na simetria com o aumento da velocidade de varredura ou ainda com o decréscimo das concentrações, há razão para suspeitar de adsorção. O segundo teste examina a relação entre i_p e a velocidade de varredura: se espécies eletroativas estão adsorvidas na superfície eletródica, a

função $i_p / C_o^* \sqrt{v}$ aumenta rapidamente com o aumento da velocidade de varredura, enquanto que $i_p / v C_o^*$ permanece praticamente constante. Este teste equivale a construir um gráfico de i_p *versus* v e observar se a relação entre as duas variáveis é linear, tal como previsto pelas Equações 23 e 30. O último método envolve a dependência da concentração com a corrente de pico. Enquanto que i_p / C_o^* é constante para muitos processos envolvendo espécies eletroativas dissolvidas, quando adsorção está presente, um aumento de i_p / C_o^* com o decréscimo da concentração é observado.

1.1.9 Cronoamperometria

A cronoamperometria é a técnica eletroquímica que registra um transiente de corrente em função do tempo quando o eletrodo de trabalho é submetido a um pulso, ou a uma seqüência de potenciais elétricos, em que o potencial inicial e final são previamente definidos [22,23]. Sob estas condições, o sistema faz uma rápida transição de um estado inicial E_1 , onde processos faradaicos não ocorrem para um estado estacionário E_2 , controlado pela taxa de transferência da espécie eletroativa do interior da solução para a superfície do eletrodo (Figura 3(a)). Tão logo que a espécie Ox atinge a superfície eletródica, Ox é rapidamente reduzido e sua concentração na superfície cai à zero, criando um gradiente de concentração na superfície eletródica, tal como apresentado na Figura 2(c). Neste processo, a corrente aumenta continuamente até atingir um valor máximo, que corresponde à corrente transiente máxima i_m . O gradiente de concentração gerado pela redução inicial de Ox no eletrodo provoca um fluxo contínuo de Ox do *bulk* da solução para o eletrodo que, assim como a corrente, é proporcional ao gradiente de concentração. O fluxo contínuo de Ox para o eletrodo gera uma camada de difusão deficitária da espécie eletroativa que se estende da superfície eletródica até o interior da solução. Então, a concentração da espécie Ox no eletrodo decai com o tempo e o mesmo ocorre com a corrente, até que um estado estacionário seja atingido (Figura 3(b)) e o processo torna-se controlado pela corrente limite de difusão [24], como descrito pela equação de Cottrell:

$$i_d = nFC_j AD_j^{1/2} (\pi t)^{-1/2} \quad (33)$$

Onde i_d representa a corrente limite de difusão.

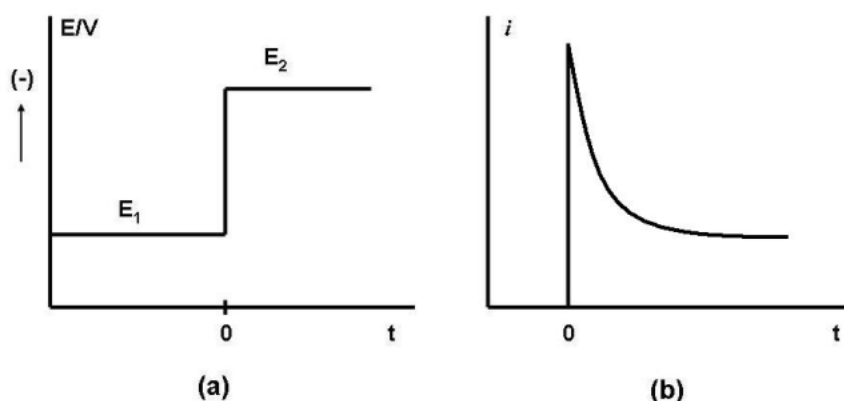


Figura 3. (a) Pulso de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em que a espécie Ox não é eletroativa no potencial E_1 , mas é reduzida no potencial E_2 e **(b)** transiente potencioestático resultante.

1.1.10 Mecanismos de nucleação

A cronoamperometria quando associada à modelagem matemática permite identificar o mecanismo de nucleação de eletrodepósitos metálicos. A literatura [29-31] traz uma diversidade de modelos matemáticos sobre o tema, todos substancialmente iguais. Em todos os modelos de nucleação propostos, dois mecanismos limites de nucleação são descritos: nucleação instantânea e nucleação progressiva. O mecanismo de nucleação instantânea corresponde ao crescimento lento e sem superposição dos núcleos sobre um pequeno número de sítios ativos, todos ativados ao mesmo tempo. Na nucleação instantânea, o número e a taxa de crescimento dos núcleos durante o experimento são constantes, o que possibilita a formação de eletrodepósitos com aspecto regular e de tamanho uniforme. Por sua vez, o mecanismo de nucleação progressiva corresponde ao rápido crescimento dos núcleos sobre diversos sítios ativos que se superpõem durante o curso da redução. Ao contrário da nucleação instantânea, o número de núcleos durante o experimento não é constante, isto é, novos núcleos continuam a ser formados no decorrer do

pulso de potencial e isto possibilita a formação de eletrodepósitos de tamanho não-uniforme. A Figura 4 compara ambos os mecanismos de nucleação.

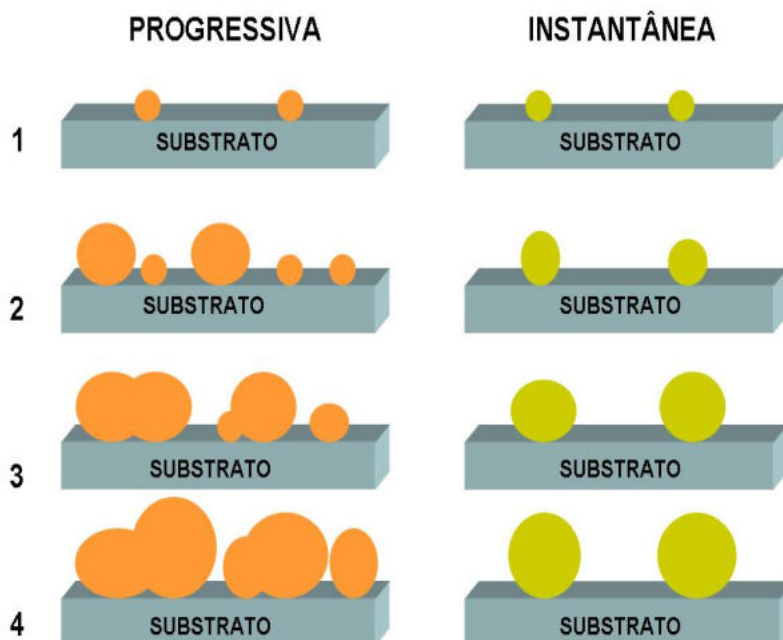


Figura 4. Representação esquemática dos mecanismos de nucleação progressiva e instantânea em diferentes estágios.

Um dos modelos mais empregados na descrição do mecanismo de nucleação é o modelo proposto por Scharifker e Hills [32]. Neste modelo, é assumida a existência de sítios ativos, locais onde possa ocorrer a formação de núcleos na superfície, cuja densidade $N(t)$ em função do tempo é descrita por:

$$N(t) = N_{\infty} [1 - \exp(-A' t)] \quad (34)$$

Onde N_{∞} é a densidade inicial de sítios em m^{-2} e A' é a taxa de nucleação em s^{-1} .

Scharifker e Hills consideraram um conjunto de núcleos hemisféricos distribuídos aleatoriamente na superfície do eletrodo e cujo crescimento é controlado por difusão, tal como mostrado na Figura 5(a). Cada núcleo desenvolve sua própria zona de difusão que cresce continuamente até se sobrepor às zonas de difusão dos núcleos adjacentes. O crescimento contínuo das zonas de difusão dificulta a

reposição de material nas proximidades da superfície do eletrodo e os íons atingem o eletrodo apenas perpendicularmente (Figura 5(b)).

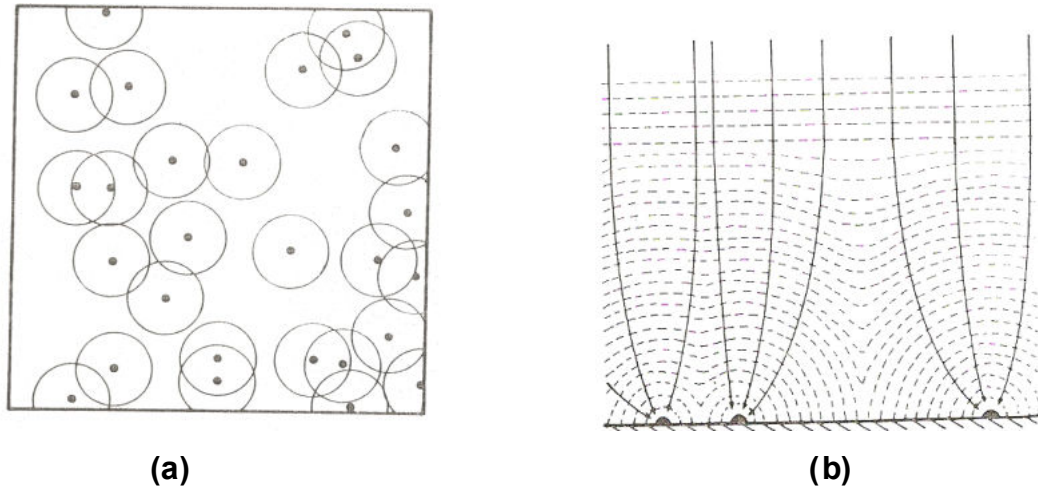


Figura 5. (a) Vista plana dos núcleos hemisféricos • aleatoriamente distribuídos na superfície do eletrodo e **(b)** representação esquemática do crescimento e eventual sobreposição das zonas de difusão. Os círculos representam as zonas de difusão e as linhas perpendiculares à superfície indicam o campo difusional durante o crescimento dos núcleos [32].

Durante o curso da nucleação instantânea, o número de sítios ativos N na superfície não se altera, isto é, $N(t)$ se aproxima de N_∞ , e a fração θ da área do eletrodo coberta por zonas de difusão é dada por:

$$\theta_i = 1 - \exp(-N\pi K' D_j t) \quad K' = \left(\frac{8\pi M M C_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

Onde MM é a massa molar da espécie eletrodepositada e ρ é a densidade do depósito.

No entanto, se a nucleação for progressiva, o número de sítios ativos aumenta no decorrer da nucleação, isto é, $N(t) = A' N_\infty t$, e θ será igual a:

$$\theta_p = 1 - \exp\left(\frac{-A' N_\infty \pi K'' D_j t^2}{2}\right) \quad K'' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi M M C_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

O princípio de conservação de massa estabelece que a quantidade de material introduzido nas zonas de difusão deve ser igual à quantidade incorporada durante o crescimento do núcleo. Então, a corrente de difusão é:

$$i_d = nFC_j A \left(\frac{D_j}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \theta \quad (37)$$

Das Equações 35 e 37, obtém-se a equação da corrente no caso de nucleação instantânea:

$$i_i = nFC_j A \left(\frac{D_j}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \exp(-N\pi K' D_j t) \right] \quad (38)$$

E da combinação das Equações 36 e 37, é obtida a equação da corrente no caso de nucleação progressiva:

$$i_{pp} = nFC_j A \left(\frac{D_j}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \exp\left(\frac{-A' N_{\infty} \pi K'' D_j t^2}{2} \right) \right] \quad (39)$$

Para comparar os resultados experimentais com os mecanismos teóricos de nucleação, é necessário obter o valor da corrente máxima i_m e do tempo máximo t_m . Isto é feito calculando-se a primeira derivada das Equações 38 e 39 em relação a t e igualando a derivada obtida à zero. Deste procedimento, são obtidas as equações de corrente i_m e tempo t_m máximo para nucleação instantânea (Equação 40) e progressiva (Equação 41):

$$i_m = 0,6382 nFC_j A D_j (K' N)^{\frac{1}{2}} \quad t_m = \frac{1,2564}{N\pi K' D_j} \quad (40)$$

$$i_m = 0,4615 nFC_j A D_j^{\frac{3}{2}} (K'' A' N_{\infty})^{\frac{1}{4}} \quad t_m = \left(\frac{4,6733}{A' N_{\infty} \pi K'' D_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

O produto de $i_m^2 t_m$ não contém os parâmetros K' , K'' , AN_∞ ou N e é, portanto, um critério conveniente para identificar o mecanismo de nucleação. Alternativamente, os transientes experimentais podem ser apresentados na forma adimensional pelo gráfico de i^2/i_m^2 versus t/t_m e comparados com as curvas teóricas da nucleação instantânea,

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (42)$$

E da nucleação progressiva,

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (43)$$

Cujos perfis gráficos são apresentados na Figura 6.

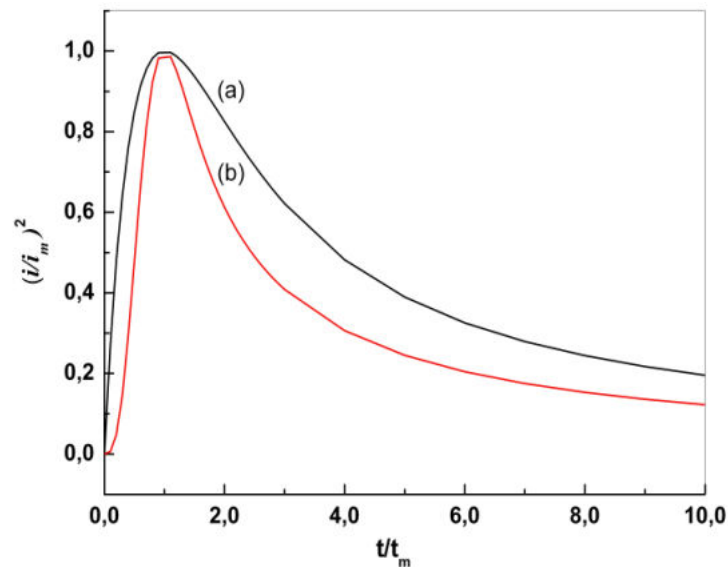


Figura 6. Comparação das curvas teóricas dos mecanismos de nucleação (a) instantânea e (b) progressiva.

1.1.11 Diagramas de Pourbaix

Diagramas de Pourbaix (diagramas E-pH) (Figura 7) são gráficos utilizados no estudo dos equilíbrios eletroquímicos e químicos de um sistema redox.

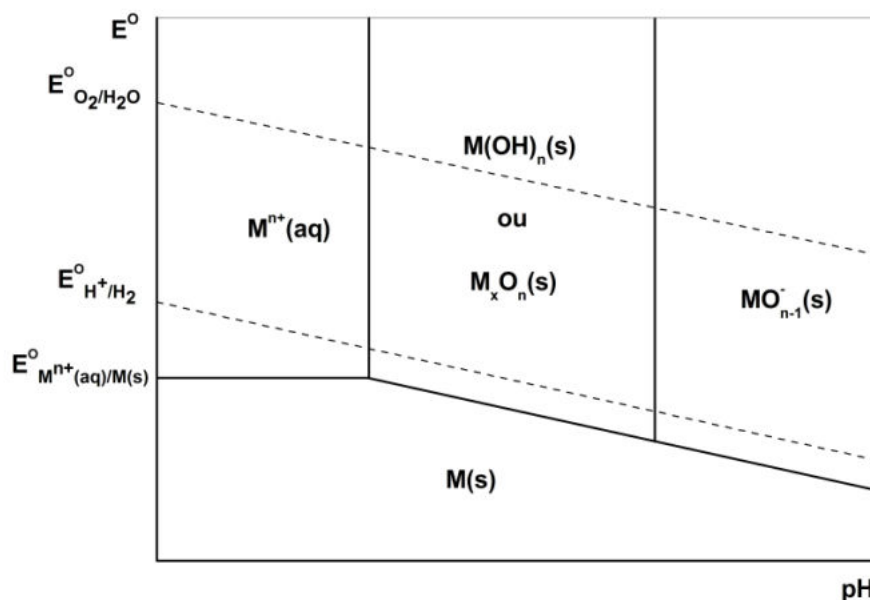


Figura 7. Diagrama de Pourbaix simplificado para um metal M qualquer.

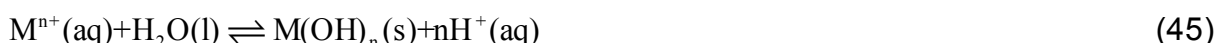
A construção destes diagramas emprega princípios termodinâmicos simples, como os valores da energia livre e a regra das fases, para estabelecer linhas de equilíbrio que separam os campos de estabilidade de reagentes e produtos em função das atividades das espécies e do potencial eletroquímico [33]. Para sistemas eletroquímicos simples do tipo metal-água, em que os equilíbrios químicos e eletroquímicos já são bem estabelecidos, a construção do diagrama pode ser feita através do emprego da equação de Nernst e dos dados de solubilidade dos constituintes do sistema. Da equação de Nernst e das equações dos produtos de solubilidade são obtidas retas horizontais, verticais e retas inclinadas que podem ou não ser paralelas às retas que representam os limites superior e inferior da região de estabilidade da água. Por convenção, os limites superior e inferior da região de estabilidade da água são representados por linhas serrilhadas e indicam as regiões de pH e potencial, onde hidrogênio molecular será produzido pela redução de íons

$H^+(aq)$ e $H_2O(l)$ e oxigênio molecular será produzido pela oxidação da água e íons $OH^-(aq)$. Na região entre as duas linhas serrilhadas, a água é estável [34].

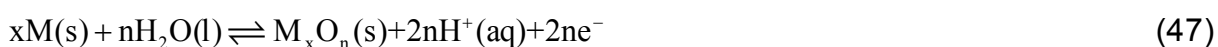
As retas horizontais do diagrama E-pH representam reações de transferência de elétrons independentes do pH da solução (Equação 44). Estas retas dependem unicamente do valor do potencial padrão da reação redox.



As retas verticais representam reações cujo equilíbrio depende do pH da solução, mas não do potencial aplicado ao sistema. Estas retas são definidas exclusivamente pelo valor do pH em que o sistema atingiria a posição de equilíbrio sob determinada concentração do íon $M^{n+}(aq)$ em reações de precipitação de hidróxidos (Equação 45) ou de formação de óxidos metálicos (Equação 46):



As demais retas do diagrama representam reações onde há simultaneamente transferência de elétrons e de íons $H^+(aq)$ entre as formas oxidada e reduzida da espécie química reagente, tal como expresso na Equação 47. O coeficiente angular destas retas fornece a variação do potencial redox por unidade de pH. Se a razão entre íons $H^+(aq)$ e elétrons é unitária na Equação 47, o coeficiente angular da reta é igual a -59 mV pH^{-1} a 298,15K e a reta é paralela às retas que definem os limites superior e inferior da região de estabilidade da água. Retas de diferentes coeficientes angulares também são observadas; elas revelam que a razão entre íons $H^+(aq)$ e elétrons não é unitária na Equação 47 e, portanto, não são paralelas às retas que determinam os limites da região de estabilidade da água.



Todavia, para sistemas de vários componentes, tais como metal-ligante-água, a convencional análise de estabilidade demonstrada acima não pode ser

empregada. Nestes casos, as equações de Nernst e os produtos de solubilidade não conduzem a um conjunto de equações que podem ser facilmente resolvidas. Assim, é necessário empregar um algoritmo que seja capaz de descrever a estabilidade do sistema em termos de um conjunto de equações facilmente resolvível. Dentre a infinidade de algoritmos descritos na literatura, destacam-se os algoritmos empregados no método de minimização de energia livre [35] e no método do cálculo simultâneo [36].

O método de minimização da energia livre define um conjunto de equações linealmente independentes que são avaliadas numericamente como função de E e pH . Em um ponto particular no plano E - pH , a espécie com a menor variação da energia livre é considerada a espécie mais estável.

O método de cálculo simultâneo considera todos os equilíbrios químicos possíveis no sistema. Aproximações nos valores das constantes de equilíbrio e o método do coeficiente de atividade são usados para construir os diagramas E - pH . Para a resolução do sistema de equações não-lineares, um método aritmético-geométrico, método Newton-Raphson, é empregado.

Apesar dos diagramas de Pourbaix serem extremamente úteis na descrição da estabilidade de sistemas eletroquímicos do tipo metal-água e metal-ligante-água, eles apresentam diversas limitações:

- A construção dos diagramas E - pH é estritamente baseada em dados termodinâmicos e, portanto, não provê nenhuma informação sobre a cinética das reações.
- As informações obtidas dos diagramas de Pourbaix referem-se unicamente às condições de equilíbrio do sistema. A influência da temperatura sobre a posição de equilíbrio do sistema não é considerada.
- A atividade das espécies constituintes do sistema é arbitrariamente definida como igual à unidade, algo que não é muito realista.

1.1.12 Modelagem molecular

Modelagem molecular compreende a investigação das estruturas e propriedades moleculares, usando química computacional e técnicas de visualização gráfica, para fornecer uma representação tridimensional de um determinado sistema

químico [37]. Métodos de modelagem molecular - *ab initio*, semi-empírico e mecânica molecular - consistem em estudos de minimização de energia de moléculas, análise conformacional, simulações de dinâmica molecular *etc.* e são aplicáveis desde átomos isolados a macromoléculas.

Para que o cálculo das propriedades de uma determinada molécula seja efetuado, é necessário selecionar inicialmente um modelo estrutural que se imagine que descreva as interações inter e intramoleculares do sistema e, posteriormente, converter as posições dos átomos do sistema para o programa de modelagem. Uma das maneiras mais diretas de se realizar esta tarefa é especificar as coordenadas cartesianas de todos os átomos da molécula através do uso de coordenadas internas, de forma que a posição de cada átomo é descrita em relação aos outros átomos do sistema. Coordenadas internas são escritas na forma de uma matriz, denominada matriz Z, a qual contém uma linha para cada átomo no sistema. Nesta matriz, cada átomo apresenta três coordenadas internas, exceto para os três primeiros átomos: a distância do átomo i em relação a um átomo previamente definido j , o ângulo formado pelo átomo i e outros dois átomos j e k , e o ângulo de torção definido pelo átomo i e outros três átomos j , k e l . Para os primeiros três átomos da molécula, é necessário menor número de coordenadas internas, porque o primeiro átomo pode ser colocado em qualquer posição do espaço (e, por isso, não têm coordenadas internas); para o segundo átomo é apenas necessário especificar a sua distância em relação ao primeiro átomo e para o terceiro, apenas faz-se necessário estabelecer a distância e o ângulo em relação aos dois átomos anteriormente citados [38].

Na modelagem molecular, a aproximação de Bom-Oppenheimer é assumida. Esta aproximação permite a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares: como a massa dos elétrons é diminuta, sua velocidade é correspondentemente grande e isto permite aos elétrons adaptarem-se rapidamente a qualquer mudança na posição nuclear. O núcleo do átomo, então, experimenta os elétrons como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem o núcleo como se este fosse estático. Consequentemente, a energia de uma molécula em seu estado eletrônico fundamental pode ser considerada apenas função das coordenadas nucleares. Se alguns ou todos os núcleos se moverem, então, a energia do sistema é passível de mudanças. As novas posições dos núcleos poderiam ser o resultado de um processo simples, tais como uma rotação de uma

ligação simples ou do movimento concertado de um grande número de átomos [39]. A magnitude do aumento ou queda da energia dependerá do tipo de alteração sofrida pela molécula. Mudanças na energia de um sistema podem ser consideradas como movimentos sobre uma superfície multidimensional, chamada de superfície de energia. Os pontos estacionários na superfície de energia, onde a primeira derivada da energia é zero em relação às coordenadas internas ou cartesianas, são de fundamental interesse. No ponto estacionário, a força sobre todos os átomos é zero. Pontos mínimos são um tipo de ponto estacionário e estes estão associados a estruturas estáveis. Os métodos de modelagem molecular são utilizados para localizar os pontos mínimos nas curvas de superfície de energia. A Tabela 3 descreve as principais características de cada um destes métodos de modelagem molecular [40].

Além do método e do modelo estrutural escolhido, também se deve considerar as propriedades inerentes às estruturas eletrônicas das espécies, tais como a carga da molécula e a multiplicidade de spin, para que os resultados da modelagem molecular sejam satisfatórios. Como mencionado na Tabela 3, considerações a respeito da estrutura eletrônica das espécies são restritas aos métodos que se baseiam na mecânica quântica. Há, portanto, três considerações a serem feitas sobre a estrutura eletrônica das moléculas [38-40]:

- Se o interesse está no cálculo da reação de dissociação de uma molécula, o método UHF (Unrestricted Hartree-Fock, sigla inglesa) é recomendado. Neste método, uma representação de função de onda fornece orbitais separados para elétrons *spin-up* (α) e *spin-down* (β), de forma que cada orbital α ou β possa acomodar um ou zero elétrons. O método UHF suporta cálculos para sistemas de camada aberta ou fechada.
- Se o interesse está no cálculo de sistemas com número par de elétrons e uma função de onda singleto (sistema de esfera fechada), a restrição de que cada orbital deva ter dois elétrons, um com *spin-down* (β) e outro com *spin-up* (α), é feita. Tais funções de onda são conhecidas como RHF (Restricted Hartree-Fock, sigla inglesa).
- Sistemas de camada aberta (sistemas com elétrons desemparelhados e, portanto, multiplicidade de spin diferente de um) podem ser descritos por um tipo de função de onda, onde os orbitais duplamente ocupados são forçados a serem os mesmos. Esta função de onda é conhecida como ROHF (Restricted Open-Shell Hartree-Fock, sigla inglesa).

Tabela 3. Comparação dos métodos utilizados em modelagem molecular.

Método	Características	Vantagens	Desvantagens	Apropriado para
Ab initio	Baseado na mecânica quântica. É um método matematicamente rigoroso e aproximações empíricas não são realizadas.	Útil para diversos sistemas, independente de dados experimentais, permite cálculo dos estados de transição e estados excitados.	Computacionalmente exigente.	Sistemas pequenos (dezenas de átomos), estudo de transições eletrônicas, sistemas sem dados experimentais e que requerem grande acurácia.
Semi-empírico	Baseado na mecânica quântica. Utiliza parâmetros experimentais e faz muitas aproximações.	Computacionalmente menos exigente do que o método <i>ab initio</i> , permite cálculo dos estados de transição e dos estados excitados.	Requer dados obtidos pelo método <i>ab initio</i> ou conhecimento de parâmetros experimentais. É um método menos rigoroso do que <i>ab initio</i> .	Sistemas médios (centenas de átomos), estudo de transições eletrônicas.
Mecânica Molecular	Baseado na mecânica clássica. Utiliza campo de força fundamentado em parâmetros empíricos.	Computacionalmente rápido e pode ser empregado mesmo em computadores limitados. Pode ser usado também para cálculos envolvendo moléculas grandes, como enzimas.	Não calcula propriedades eletrônicas e necessita de dados <i>ab initio</i> ou conhecimento de parâmetros experimentais.	Sistemas grandes (milhares de átomos) ou processos que não envolvem a quebra de ligações.

1.1.13 Microscopia de força atômica

Métodos eletroquímicos são capazes de prover informações sobre a interface eletrodo-solução e os processos que ocorrem nesta interface. Contudo, estes métodos são típicos de estados macroscópicos baseados em medidas sobre amplas áreas quando comparadas ao tamanho da molécula ou a unidade de um cristal de célula da superfície. Para obter informações estruturais a respeito da superfície do eletrodo, métodos microscópicos são necessários e dentre eles, destaca-se a microscopia de força atômica.

Microscopia de força atômica, ou simplesmente AFM (Atomic Force Microscopy, sigla inglesa), está baseada na deflexão de um minúsculo suporte (*cantilever*) feito de silício que está preso a uma ponta de prova confeccionada de Si_3N_4 ou SiO_2 , através de uma mola. À medida que a ponta se desloca sobre a superfície da amostra, forças de curto alcance entre a ponta de prova e a superfície são observadas através de um feixe de raios laser refletido pelo *cantilever* [41]. A amostra é posicionada sob uma peça de material piezoelétrico que se move na direção z, assim como nas direções x e y. O feixe de laser é refletido por fotocélulas localizadas na parte superior do *cantilever*, região recoberta por um fino filme metálico, cujo movimento provoca uma alteração da quantidade de luz em cada fotocélula, produzindo um sinal elétrico que posteriormente é gravado e convertido em imagens. Um típico arranjo de um microscópio de força atômica é apresentado na Figura 8.

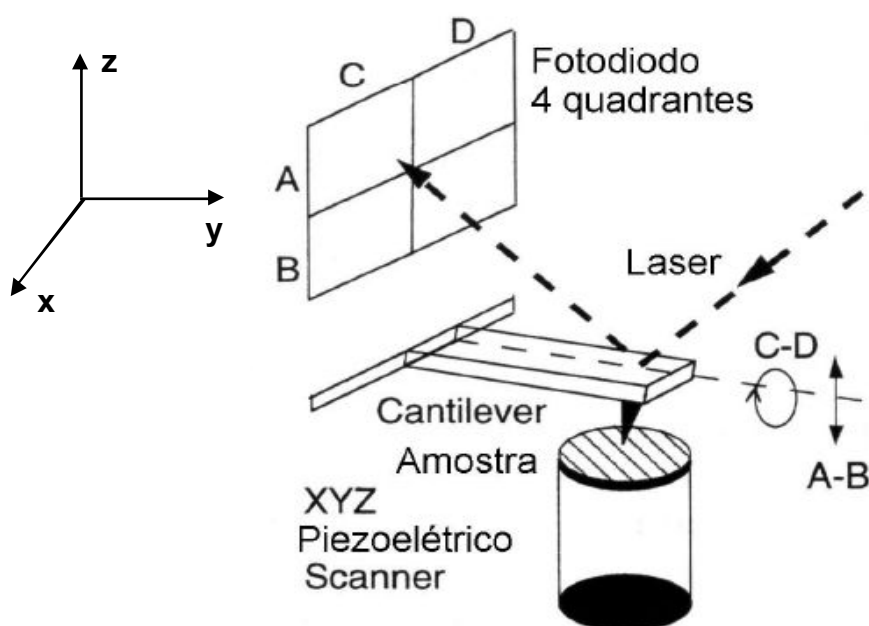


Figura 8. Princípio de operação de um microscópio de força atômica. A deflexão do laser detectada pelo fotodiodo é enviada a um sistema eletrônico que converte o sinal em imagem topográfica [42].

O processo de obtenção de imagens depende da força de interação entre a superfície e a ponta de prova que pode ser analisada através da lei de Hooke. Se o conjunto ponta de prova e superfície estiver a uma grande distância um do outro, não haverá nenhuma força entre a ponta e a superfície. O *cantilever*, então, permanece esticado e o sistema é ajustado para que a intensidade da luz seja igual em cada fotocélula. Na direção *z*, o suporte piezoelétrico é deslocado em direção ao *z* negativo e a força entre a ponta e a amostra torna-se apreciável. Em distâncias da ordem de 10,0 nm, as forças de interação entre a ponta de prova e o substrato são predominantemente de caráter eletrostático, podendo ser atrativas ou repulsivas. Dessa forma, se a ponta e a superfície têm o mesmo sinal de carga, a força será repulsiva. O movimento na direção *z* negativo gera uma força repulsiva e uma deflexão do *cantilever* ocorre a fim de que este se afaste da superfície. Da intensidade da deflexão e da constante de mola do *cantilever*, tipicamente da ordem de $0,01 \text{ N m}^{-1}$ a $0,4 \text{ N m}^{-1}$, a força repulsiva pode ser estimada. Quando a distância entre a ponta de prova e o *cantilever* torna-se muito pequena,

aproximadamente 3,0 nm, forças de van der Waals atrativas predominam e a ponta de prova se desloca no sentido da superfície da amostra.

Geralmente para amostras cujas superfícies são metálicas, a geração de imagens é realizada em modo contato, onde a ponta de prova está tão próxima quanto possível da superfície. Outras formas de geração de imagens são também possíveis e às vezes é conveniente usar o modo dinâmico, onde a posição vertical da ponta é modulada durante a análise, quando a adesão da ponta em relação à superfície é um problema.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- Estudar o comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água.
- Estudar a estabilidade termodinâmica do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água.
- Propor um modelo estrutural para os complexos de carboximetilcelulose com níquel(II).

2.1.1 Objetivos específicos

- Investigar a potencialidade da carboximetilcelulose em catalisar ou inibir as reações de oxi-redução dos cátions $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ na região de estabilidade da água.
- Investigar o comportamento eletroquímico dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II) em meio aquoso em função do pH e da temperatura.
- Modelar matematicamente a nucleação do níquel em superfícies inertes e identificar as alterações que a carboximetilcelulose pode provocar em relação à nucleação e crescimento dos núcleos de níquel.
- Desenvolver um modelo termodinâmico que descreva a estabilidade dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II) em meio aquoso.
- Construir diagramas de Pourbaix para o sistema eletroquímico níquel(II)-carboximetilcelulose-água.
- Otimizar as estruturas dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II).

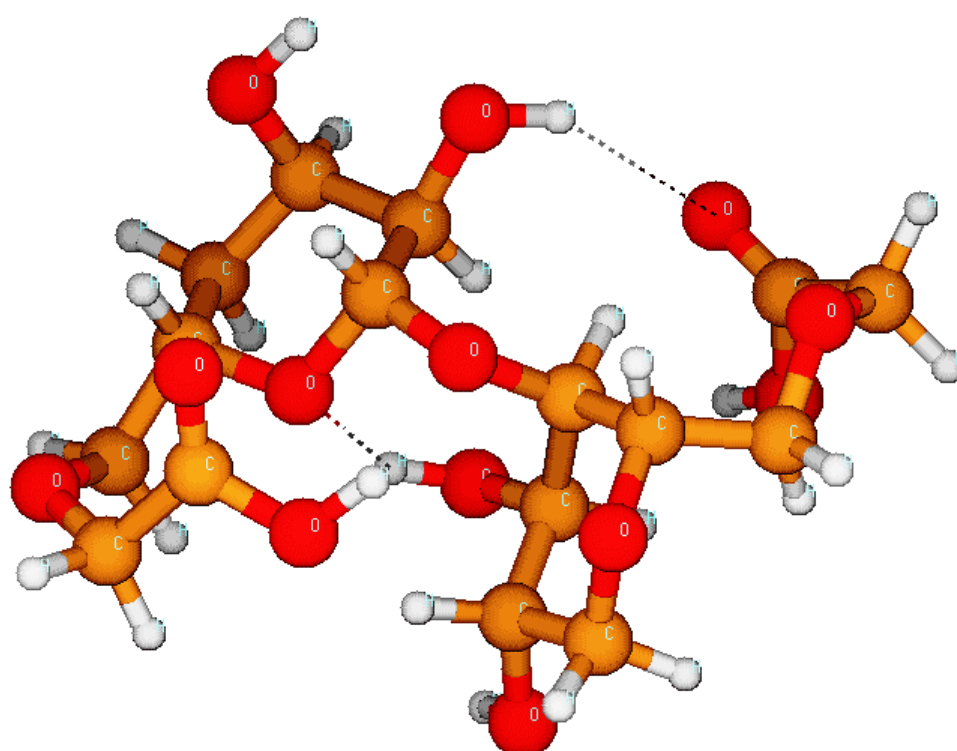
3. PROCEDIMENTO TEÓRICO E EXPERIMENTAL

3.1 Otimização das estruturas e cálculo dos parâmetros termodinâmicos

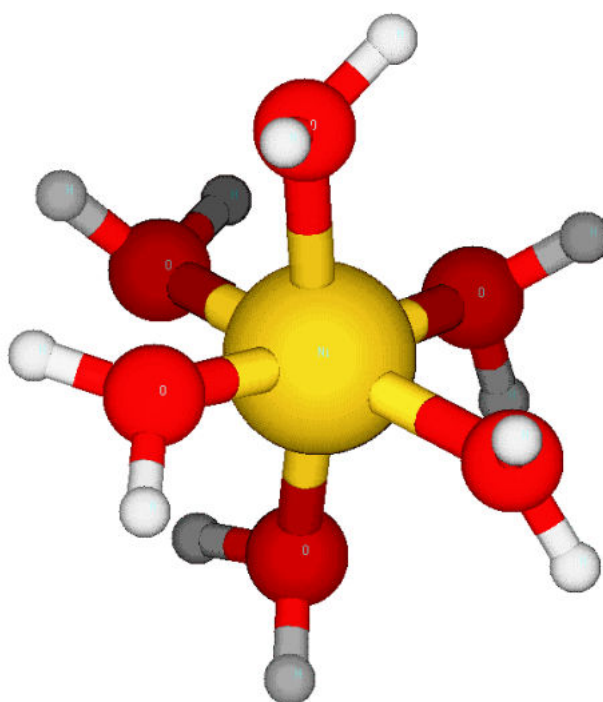
A modelagem molecular dos complexos níquel(II)-carboximetilcelulose foi realizada pelo software MOPAC2009 [43], conforme o modelo estrutural proposto por Pirc *et al.* [44] e Bayraktar *et al.* [45]. Este modelo considera apenas a esfera de coordenação primária dos complexos e consiste no modelo de sítio ligante, o qual assume que os íons metálicos estão ligados a sítios ligantes individuais dos polissacarídeos e formam centros metálicos espacialmente separados que se repetem ao longo da cadeia do glicídio.

Todas as otimizações de estrutura foram realizadas pelo método semi-empírico, utilizando parametrização PM6 [46] e o modelo ROHF. O método PM6 (Parametrization Method 6, sigla inglesa), desenvolvido recentemente por James Stewart, é uma parametrização baseada na aproximação NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap, sigla inglesa). Nesta aproximação, todas as integrais de repulsão eletrônica que dependem da sobreposição de densidades de carga de orbitais atômicos centrados em átomos diferentes são anuladas [47].

Os cálculos quânticos foram feitos considerando-se as estruturas otimizadas de uma unidade monomérica de CMC totalmente protonada com grau de substituição igual a 1,0 e do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (estado fundamental para multiplicidade de spin igual a três) (Figura 9). Frequências vibracionais foram calculadas para todas as estruturas otimizadas dos complexos níquel(II)-carboximetilcelulose para confirmar que estas correspondiam às estruturas de mínima energia. Os parâmetros termodinâmicos – entropia molar, entalpia e energia livre de formação - foram obtidos para as estruturas otimizadas dos complexos NiL e NiL₂ em fase gasosa a 298,15 K.



(a)



(b)

Figura 9. Estruturas moleculares otimizadas (a) da unidade monomérica da carboximetilcelulose com DS igual a 1,0 e (b) do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Para estimar as propriedades condutoras dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II) e da molécula de CMC, apenas as geometrias otimizadas correspondentes às espécies mais estáveis foram consideradas. As energias dos orbitais de fronteira HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, sigla inglesa) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, sigla inglesa) foram determinadas através da modelagem molecular e a diferença de energia entre os orbitais de fronteira foi, então, avaliada como medida da condutividade eletrônica das espécies.

3.2 Modelagem matemática e construção dos diagramas de Pourbaix

Todas as modelagens matemáticas foram feitas através do software Maple 6.0 [48].

A construção dos diagramas de Pourbaix dos sistemas níquel(II)-água e níquel(II)-carboximetilcelulose-água e da curva de especiação para a molécula de CMC foi realizada através do software HYDRA/MEDUSA [49], utilizando o algoritmo Solgaswater [35] o qual é baseado no método de minimização de energia livre. Todos os diagramas de Pourbaix apresentados, bem como a curva de especiação para a molécula de carboximetilcelulose, foram construídos a temperatura de 298,15 K e pressão de 1,00 bar. Os dados termodinâmicos utilizados (Tabela 4) obedecem às recomendações sugeridas pela CODATA [50] e a nomenclatura empregada obedece às convenções adotadas por Sillén e Martell [51]. Os potenciais apresentados nos diagramas de Pourbaix são relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio (E_{SHE}). Os componentes dos sistemas eletroquímicos níquel(II)-água e níquel(II)-carboximetilcelulose-água são respectivamente: Ni^{2+} , H^+ , H_2O e elétrons e Ni^{2+} , CMC, H^+ , H_2O e elétrons.

Quatro espécies sólidas ($NiH_2(s)$, $Ni_3O_4(s)$, $Ni(OH)_3(s)$, $Ni_2O_3(s)$) e três espécies aquosas ($Ni^{3+}(aq)$, $NiO_4^{2-}(aq)$, $NiO_5^{2-}(aq)$) não foram consideradas estáveis nos sistemas eletroquímicos níquel(II)-água e níquel(II)-carboximetilcelulose-água. Acredita-se que as quatro espécies sólidas anteriormente mencionadas existem apenas em regiões extremas de potencial elétrico e de pH. Íons $Ni^{3+}(aq)$ livres em

fase aquosa são instáveis assim como os íons $\text{NiO}_4^{2-}(\text{aq})$ e $\text{NiO}_5^{2-}(\text{aq})$, que devem ser agentes oxidantes extremamente fortes [16].

Tabela 4. Dados termodinâmicos das espécies constituintes dos sistemas níquel(II)-água e níquel(II)-carboximetilcelulose-água a 298,15 K e 1,00 bar.^a

Equação	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$	+474,5
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,0
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	+46,3
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$	+114,2
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$	+59,9
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3^-(\text{aq})$	+169,5
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$	+256,9
$2\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}_2(\text{OH})^{3+}(\text{aq})$	+55,9
$4\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}(\text{aq})$	+159,3
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})^+(\text{aq})$	+54,2
$4\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 12\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- + 4\beta\text{-NiOOH}(\text{s})$	-162,4
$2\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 8\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- + 2\gamma\text{-NiO}_2(\text{s})$	-288,0
$\text{NiO}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+72,3
$\text{H} + \text{L} \rightarrow \text{HL}$	-17,0
$2\text{H} + \text{L} \rightarrow \text{H}_2\text{L}$	-84,0
$\text{M} + \text{HL} \rightarrow \text{ML} + \text{H}$	-30,8
$\text{M} + 2\text{HL} \rightarrow \text{ML}_2 + 2\text{H}$	-59,3

^a L, M e H, representam respectivamente sítios ligantes da CMC, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{H}^+(\text{aq})$.

3.3 Preparo de soluções eletrolíticas, experimentos eletroquímicos e caracterização morfológica

Todos os reagentes utilizados apresentaram grau analítico e todas as soluções foram preparadas em água destilada e deionizada (Sistema Millipore, $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Soluções $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II) foram preparadas dissolvendo-se inicialmente $0,0242 \text{ g}$ do sal de sódio de CMC (Sigma-Aldrich, baixa viscosidade) em solução de eletrólito suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4) aquecida a $333,15 \text{ K}$ e acidificada em pH 2,0 com solução H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, o sal de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ era adicionado à solução aquecida e acidificada de eletrólito suporte já contendo o sal de carboximetilcelulose totalmente dissolvido, em proporção metal:ligante 1:1 (em relação às unidades de anidroglicose da molécula de CMC). O pH da solução final era, então, corrigido para o intervalo de interesse, $2,0 \leq \text{pH} \leq 13,0$, através da adição de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH .

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados sob controle de temperatura em uma célula eletroquímica construída em borossilicato. Os eletrodos de trabalho empregados foram eletrodos de platina ($A=0,25 \text{ cm}^2$) polidos sucessivamente com papel abrasivo, seguido de polimento com suspensões aquosas de alumina $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ e $0,03 \text{ }\mu\text{m}$. Em seguida, os eletrodos de trabalho foram imersos em banho ultrassom durante 25 minutos a fim de remover partículas de alumina aderidas à superfície do eletrodo e finalmente, secos em atmosfera de nitrogênio (White Martins, grau 4,6). Em todos os experimentos eletroquímicos, um eletrodo saturado de calomelano (SCE) e uma lâmina de platina ($A=2,0 \text{ cm}^2$) foram utilizados como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. As técnicas eletroquímicas empregadas foram voltametria cíclica e cronoamperometria. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados através de um potenciostato AUTOLAB/PGSTAT30 e antes de cada experimento, as soluções eletrolíticas foram deaeradas com $\text{N}_2(\text{g})$ (White Martins, grau 4,6) por 15 minutos.

Após a realização dos experimentos eletroquímicos, os substratos de platina foram secos em atmosfera de nitrogênio (White Martins, grau 4,6) e analisados *ex situ* por AFM em um microscópio Shimadzu/SPM-9500, operando em modo contato.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Modelo estrutural dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II)

É conhecido que ligantes que apresentam mais de um átomo doador podem coordenar o metal através de diferentes formas, podendo formar complexos quelatos ou não. Então, é imprescindível verificar o modo de coordenação do ligante, sobretudo quando este é um ligante multidentado, como é a carboximetilcelulose. Para tanto, técnicas de modelagem molecular associadas a dados experimentais foram utilizadas para propor um modelo químico que permita avaliar a estabilidade e outras propriedades químicas dos complexos níquel(II)-CMC.

Quatro possíveis estruturas (Figura 10) foram propostas para os complexos de carboximetilcelulose com níquel(II) com base nos trabalhos realizados por Hosny *et al.* [5] e Mercê *et al.* [52]. O modelo estrutural proposto obedece aos aspectos mencionados a seguir:

- Níquel(II) forma complexos de esfera de coordenação octaédrica com a CMC.
- Moléculas de água estão coordenadas ao níquel(II) na esfera de coordenação primária.
- A coordenação do níquel(II) com a carboximetilcelulose ocorre predominantemente através dos grupos carboxilato.
- Apenas os complexos NiL e NiL₂ são formados.
- CMC pode comportar-se como ligante bidentado ou como ligante monodentado.

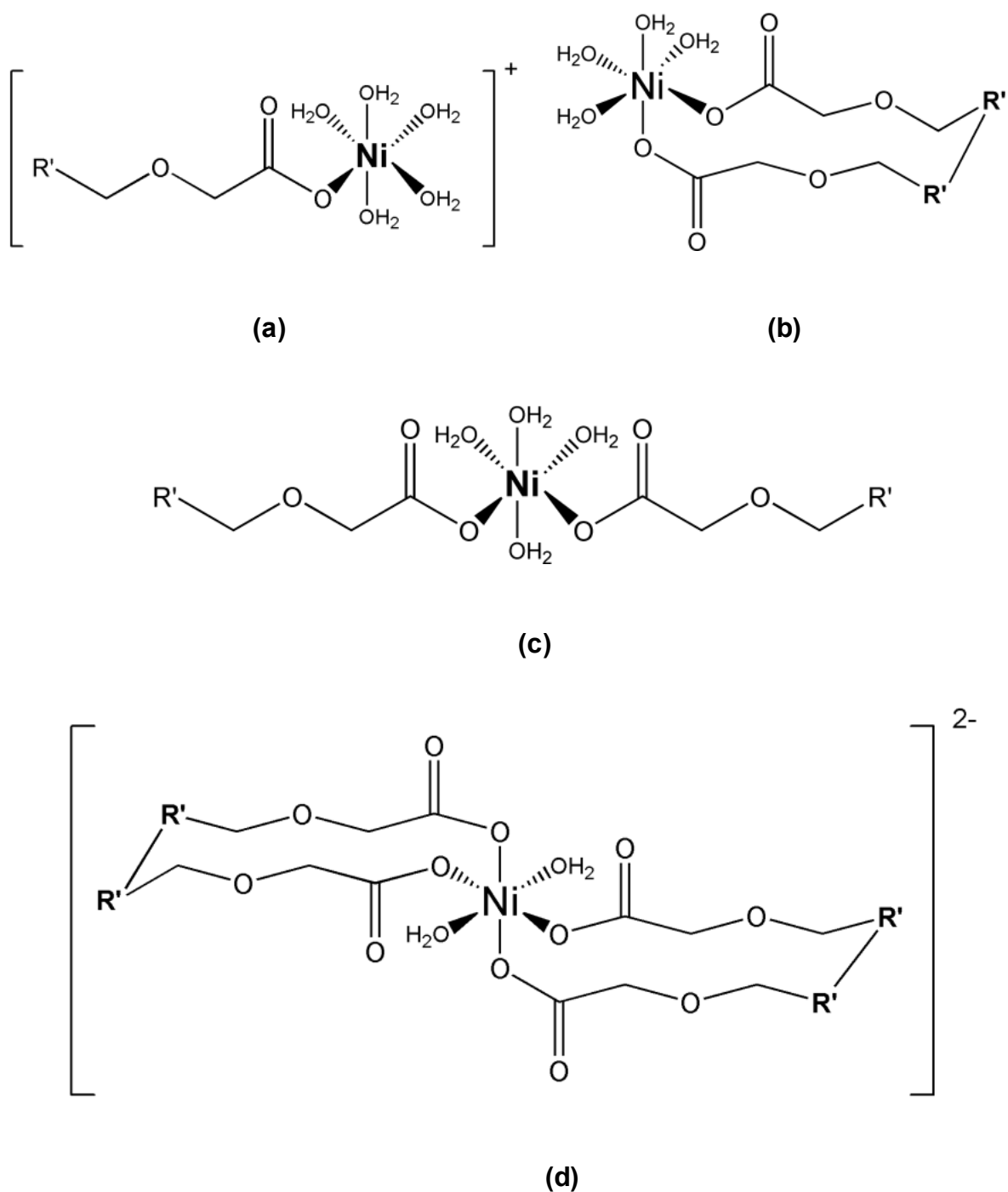


Figura 10. Possíveis estruturas dos complexos NiL e NiL₂. R' representa o restante da cadeia da carboximetilcelulose.

As estruturas moleculares otimizadas dos complexos NiL e NiL₂ (Anexo 1) estão apresentadas nas Figuras 11-14. Com base nas geometrias otimizadas dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II) e nos valores dos parâmetros estruturais apresentados na Tabela 5, verifica-se que as geometrias octaédricas das

espécies NiL_m, NiL_b e NiL_{2m} estão distorcidas, com ângulos O-Ni-O desviando-se mais de 10° do valor de 90°, valor este esperado para um octaedro perfeito. Já o complexo NiL_{2b} apresenta geometria octaédrica levemente distorcida, com ângulos O-Ni-O próximos de 90°. A distorção da geometria octaédrica do níquel nestes complexos é atribuída ao fato da molécula de carboximetilcelulose ser um ligante extremamente volumoso e difícil de ser acomodado, o que provoca grande repulsão intramolecular na estrutura do complexo. Além disso, observa-se que para todos os complexos monocoordenados há duas ligações Ni-O de menor comprimento ao passo que para os complexos quelatos há quatro ligações Ni-O curtas. Desta observação, infere-se que os átomos de oxigênio associados às ligações de menor comprimento pertencem à molécula de CMC e os átomos de oxigênio das ligações Ni-O mais longas pertencem às moléculas de água presentes na esfera de coordenação primária.

Das estruturas otimizadas dos complexos, também é constatado que os quelatos apresentam anéis de anidroglicose em conformação cadeira e barco enquanto que nos complexos NiL_m e NiL_{2m}, todos os anéis de anidroglicose se encontram em conformação cadeira. A presença de anéis de anidroglicose em conformação barco nos complexos quelatos está associada à grande distância entre os dois grupos ligantes da molécula de CMC, o que dificulta a quelação do metal. Para que a molécula de carboximetilcelulose possa atuar como ligante bidentado, ela necessita aproximar os grupos carboxilatos do centro metálico. Visto que a estrutura da molécula de CMC é flexível, a conformação dos anéis de anidroglicose pode ser alterada para a conformação barco a fim de facilitar a aproximação dos grupos ligantes ao centro metálico. Assim, quando a conformação barco é assumida, os substituintes da anidroglicose estão eclipsados, isto é, os substituintes estão espacialmente muito próximos, resultando em interações de van der Waals repulsivas e maior tensão estérea na estrutura molecular do complexo.

Tabela 5. Parâmetros geométricos das estruturas otimizadas dos complexos NiL e NiL₂.

	NiL_m	NiL_b	NiL ₂ _m	NiL ₂ _b
Ni-O/ Å	2,02	1,99	1,99	2,02
	2,05	2,03	2,07	2,04
	2,08	2,08	2,10	2,05
	2,08	2,09	2,11	2,05
	2,10	2,11	2,11	2,11
	2,10	2,17	2,14	2,11
O-Ni-O/ °	71,0	71,4	69,8	78,4
	87,8	72,5	74,7	90,7
	103,6	72,9	74,8	93,9
	104,8	74,1	90,0	94,9
	105,7	83,5	96,5	94,9
	106,7	108,9	110,5	97,9

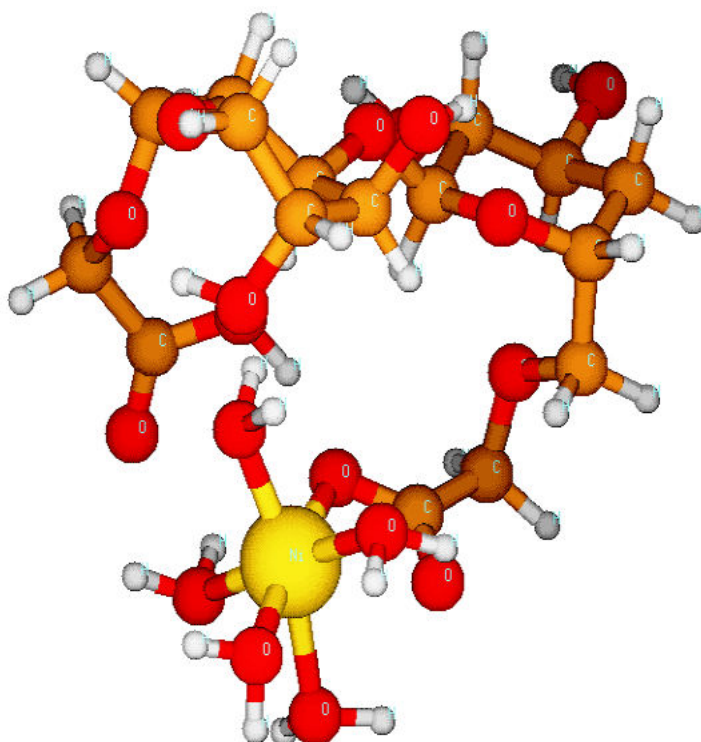


Figura 11. Estrutura molecular otimizada do complexo NiL, ligante monodentado (NiL_m).

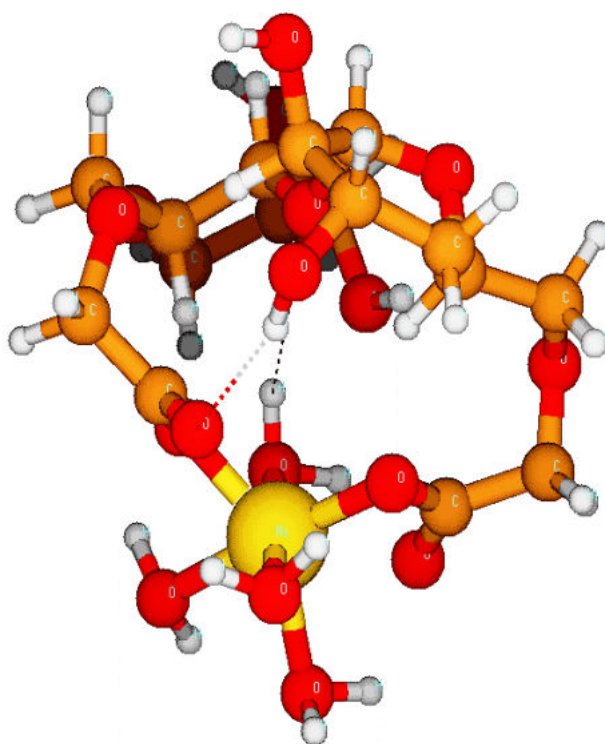


Figura 12. Estrutura molecular otimizada do complexo NiL, ligante bidentado (NiL_b). As linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio.

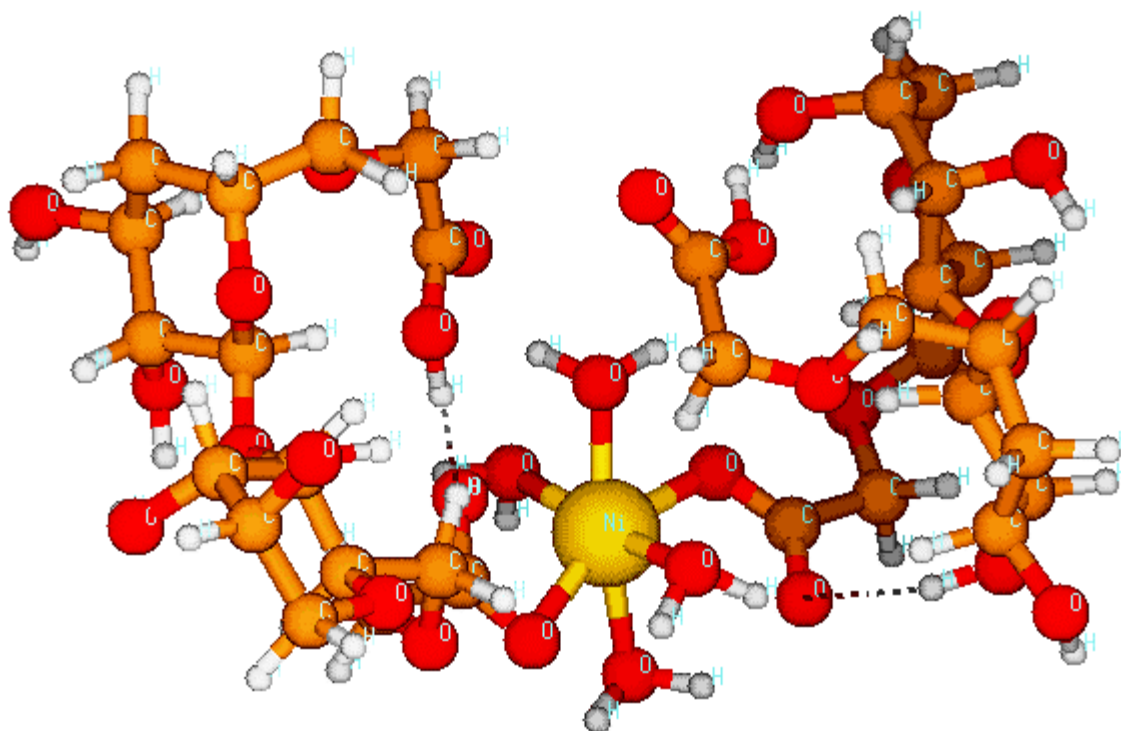


Figura 13. Estrutura molecular otimizada do complexo NiL₂, ligante monodentado (NiL₂_m). As linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio.

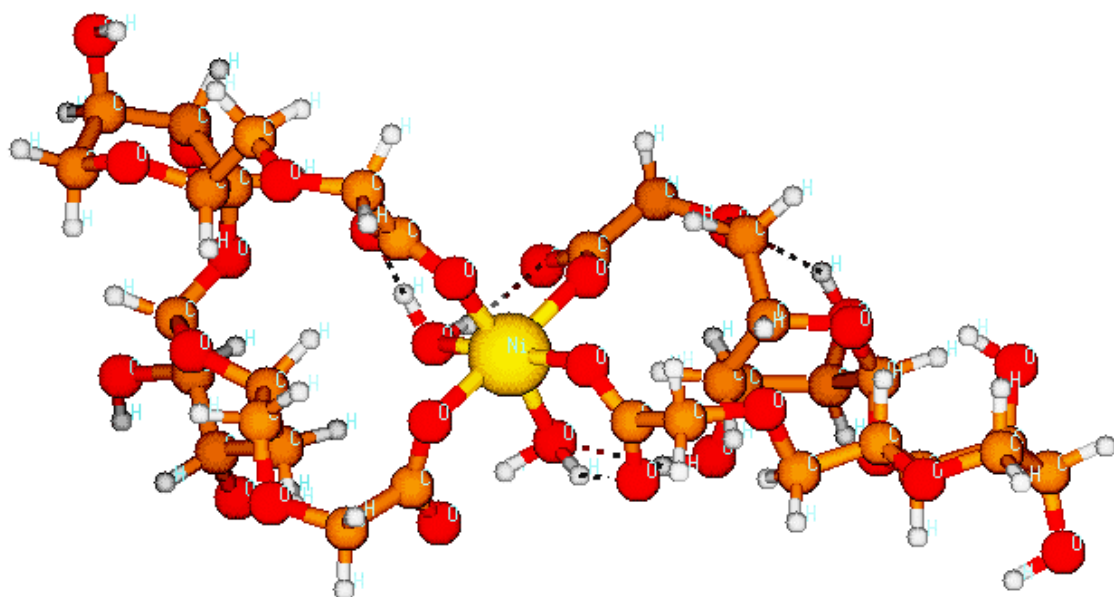


Figura 14. Estrutura molecular otimizada do complexo NiL_2 , ligante bidentado (NiL_2b). As linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio.

As entalpias de formação dos complexos NiL e NiL_2 foram obtidas, bem como os valores da entropia molar e energia livre de formação padrão em fase gasosa a 298,15 K (Tabela 6). Os valores de ΔG_f° foram determinados através da relação termodinâmica básica,

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_m^\circ \quad (48)$$

E os valores de ΔH_f° e S_m° foram obtidos dos resultados da modelagem molecular.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, verifica-se que, para os complexos NiL , o complexo quelato é mais estável do que o complexo monocoordenado. A razão para a maior estabilidade do quelato frente ao complexo monocoordenado está associada à necessidade de romper um maior número de ligações metal-átomo doador para que ocorra a dissociação do quelato. Além do efeito quelato, outros dois fatores afetam a estabilidade dos complexos níquel(II)-carboximetilcelulose: tensão estérea e a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares, que confere estabilidade adicional à estrutura. A tensão estérea observada para os complexos NiL_b e NiL_2b , devido à presença de anéis de anidroglicose em conformação barco, diminui parte da estabilidade adquirida pela

presença de ligações de hidrogênio em suas estruturas. Esta situação toma-se ainda mais severa para NiL₂_b, em que apenas um dos quatro anéis de anidroglicose encontra-se em conformação cadeira. Neste caso, a tensão estérea é tão grande que mesmo a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares não é suficiente para estabilizar a estrutura e, então, observa-se que os valores de ΔH_f° e ΔG_f° para NiL₂_b são ligeiramente maiores do que para o complexo NiL₂_m. Já para o complexo NiL_b, o ganho de estabilidade proveniente da presença de ligações de hidrogênio é suficiente para minimizar a perda de estabilidade devido à tensão estérea. Assim, a entalpia e a energia livre de formação para NiL_b são menores do que para o complexo NiL_m.

Ainda de acordo com a Tabela 6, observa-se que os complexos quelatos apresentam menor entropia molar a qual é devida à rotação limitada das ligações do anel quelato (entropia configuracional). Então, como as ligações não podem sofrer livre rotação, os átomos do anel quelato ficam retidos em uma conformação que possibilita o desenvolvimento de interações mais fortes entre os átomos doadores e o centro metálico e conseqüentemente, a formação de complexos mais estáveis.

Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos das geometrias otimizadas dos complexos NiL e NiL₂ a 298,15 K em fase gasosa.

Espécie	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
NiL_m	-3010,90	+1043,52	-2053,34
NiL_b	-3358,78	+987,88	-2473,66
NiL ₂ _m	-5788,77	+1618,94	-4160,42
NiL ₂ _b	-5625,26	+1051,83	-4014,78

4.2 Modelagem termodinâmica do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água

As constantes de equilíbrio dos complexos metálicos de carboximetilcelulose não podem ser descritas da mesma forma como a de muitos complexos de EDTA, acetato e oxalato. A razão disto é que estes ligantes orgânicos simples apresentam estrutura molecular e número de grupos funcionais F' bem definidos. Assim, a

estereoquímica dos possíveis complexos metálicos formados a partir destes ligantes orgânicos simples pode ser facilmente deduzida a partir da estrutura molecular do ligante e das usuais geometrias de coordenação dos centros metálicos. Em contraste a estes ligantes orgânicos bem definidos, o estudo da coordenação do metal por ligantes heterogêneos esbarra nas dificuldades inerentes à complexidade estrutural e físico-química desta classe de compostos. Ligantes heterogêneos são espécies químicas com grande potencial complexante que apresentam massa molar indefinida, elevada densidade de carga e diversos grupos funcionais em sua estrutura. Cada sítio complexante, que é composto por um número desconhecido de grupos funcionais, age de forma diferente na coordenação do metal devido a efeitos estéreos e de estabilização de carga, tais como ressonância e efeito indutivo. Exemplos de ligantes heterogêneos são substâncias húmicas, ácido fúlvicos, polissacarídeos e argilominerais.

Devido à heterogeneidade química dos sítios de ligação da CMC, não há como caracterizar uma constante de equilíbrio para cada sítio. Desta forma, o estudo das interações metal-CMC é feito por uma constante de estabilidade média definida por [53]:

$${}^cK = \frac{[M(CMC)]}{[M][(CMC)_{TOTAL}]} \quad (49)$$

Onde $[M(CMC)]$ compreende a concentração total de metal ligado à carboximetilcelulose, $[M]$, a concentração de metal livre na fase aquosa e $[(CMC)_{TOTAL}]$, a concentração total de carboximetilcelulose adicionada à solução. $[M(CMC)]$ e $[M]$ são quantificados em mol L^{-1} através das equações de balanço de massa, mas $[(CMC)_{TOTAL}]$ é quantificado apenas como a massa de CMC por unidade de volume de solução, g L^{-1} . Portanto, cK exprime a quantidade de matéria de metal M coordenado *per* quantidade de matéria de CMC.

cK é uma constante condicional e, portanto, varia com mudanças no pH, força iônica e temperatura. A importância deste parâmetro é reconhecida na literatura [54], visto que ele permite interpretar a estabilidade dos complexos metálicos de ligantes heterogêneos em diferentes condições experimentais.

O modelo termodinâmico proposto para o sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água (Anexo 2) considera que apenas os complexos NiL e NiL_2

são formados. Assim, a concentração de metal ligado à molécula de CMC é dada por:

$$[M(CMC)] = [ML] + [ML_2] \quad (50)$$

E a concentração total de sítios ligantes é simplesmente a soma das concentrações dos sítios ligantes livres (L), dos sítios ligantes parcialmente protonados (HL), dos sítios ligantes totalmente protonados (H₂L) e dos sítios ligantes coordenados ao metal.

$$[L]_{TOTAL} = [L] + [HL] + [H_2L] + [ML] + 2[ML_2] \quad (51)$$

A concentração de sítios ligantes livres [L] expressa em mol L⁻¹ não é facilmente definida. Métodos analíticos permitem apenas estimar o valor máximo de [L]_{TOTAL}. Contudo, [L]_{TOTAL} pode ser relacionado à concentração total de CMC por:

$$[(CMC)_{TOTAL}] SCC = [L]_{TOTAL} \quad (52)$$

Onde a capacidade complexante SCC (Site Complexation Capacity, sigla inglesa) é a quantidade de sítios ligantes ativos por unidade de massa de carboximetilcelulose (mol g⁻¹). SCC corresponde à saturação de todos os sítios ligantes da molécula de CMC pelo metal e é independente da natureza deste.

As Equações 51 e 52 combinadas resultam em,

$$[(CMC)_{TOTAL}] SCC = [L] + [HL] + [H_2L] + [ML] + 2[ML_2] \quad (53)$$

E de acordo com as Equações 2,4,5 e 7:

$$[(CMC)_{TOTAL}] SCC = [L] + K_{11}^H [H][L] + \beta_{12}^H [H]^2 + K_1^L K_{11}^H [L][M] + 2\beta_{12}^L [L]^2 [M] \quad (54)$$

Finalmente, combinando as Equações 49, 50 e 51 e rearranjando a equação resultante, observa-se que a relação entre cK , $[M]$, $[L]$ e os demais parâmetros ajustáveis do modelo $K_{11}^H, \beta_{12}^H, K_1^L, \beta_{12}^L$ e SCC é,

$${}^cK = \frac{(K_1^L K_{11}^H + \beta_{12}^L [L]) SCC}{1 + \beta_{12}^H [H]^2 + K_{11}^H [H] + K_1^L K_{11}^H [M] + 2\beta_{12}^L [L][M]} \quad (55)$$

A Equação 55 permite avaliar a estabilidade do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água em qualquer condição experimental, desde que seja conhecido o valor de SCC o qual deve ser determinado experimentalmente, por exemplo, através de titulações potenciométricas.

Na região de alta densidade de carga da molécula de CMC, próxima à região de saturação do metal, os sítios ligantes estão predominantes ocupados pelos íons $Ni^{2+}(aq)$, isto é, $[ML] + 2[ML_2] > [L] + [HL] + [H_2L]$ ou $\beta_{12}^H [H]^2 + K_{11}^H [H] + K_1^L K_{11}^H [M] + 2\beta_{12}^L [L][M] > 1$. Então, há duas situações que devem ser distinguidas: o complexo 1:1 é a espécie predominante no meio, isto é, $[ML] \gg 2[ML_2]$ ou $K_1^L K_{11}^H [M] \gg 2\beta_{12}^L [L][M]$. Para que esta condição seja satisfeita a concentração de L deve ser muito pequena, $[L] \rightarrow 0$ e a Equação 55 é reduzida a:

$${}^cK_1 = \lim_{L \rightarrow 0} {}^cK = \frac{K_{11}^H K_1^L SCC}{1 + K_{11}^H [H] + \beta_{12}^H [H]^2 + K_1^L K_{11}^H [M]} \quad (56)$$

E, se o complexo 1:2 é a espécie predominante em solução, isto é, $[ML] \ll 2[ML_2]$ ou $K_1^L K_{11}^H [M] \ll 2\beta_{12}^L [L][M]$. Esta condição será verdadeira apenas para soluções onde L está largamente em excesso, $[L] \rightarrow \infty$ e a Equação 55 é reduzida a:

$${}^cK_2 = \lim_{L \rightarrow \infty} {}^cK = \frac{SCC}{2[M]} \quad (57)$$

O fator 2 que aparece na Equação 57 enfatiza que há dois sítios ligantes envolvidos na formação do complexo 1:2. A existência inequívoca dos complexos 1:2 parece difícil de ser provada e é muito provável que a espécie NiL_2 coexista em

solução com a espécie NiL em intervalos de concentração intermediária de L, como sugerido pelos resultados obtidos por Franco [55] através de titulações potenciométricas.

Por outro lado, na região de baixa densidade de carga da molécula de CMC, os sítios ligantes livres predominam, isto é, $[HL] + [H_2L] + [L] > [ML] + [ML_2]$ e então,

$$^cK = \frac{K_1^L K_{11}^H SCC}{1 + \beta_{12}^H [H]^2 + K_{11}^H [H]} \quad (58)$$

Embora o modelo proposto acima seja muito útil na descrição da estabilidade das espécies NiL e NiL₂ em solução, este modelo não permite avaliar a estabilidade de espécies em um sistema eletroquímico, pois em nenhum momento elétrons foram considerados no desenvolvimento das equações. Desta forma, para que a estabilidade de um sistema eletroquímico seja avaliada é necessário construir diagramas de estabilidade termodinâmica, conhecidos como diagramas de Pourbaix.

4.3 Diagramas de Pourbaix dos sistemas níquel(II)-água e níquel(II)-carboximetilcelulose-água

A Figura 15 mostra o diagrama de Pourbaix para o sistema níquel(II)-água a 298,15 K e 1,00 bar na ausência de agente complexante (Anexo 3). De acordo com a Figura 15, é observado que as fases sólidas Ni(s), β -Ni(OH)₂(s), β -NiOOH(s) e γ -NiO₂(s) estão em equilíbrio com a fase aquosa Ni²⁺(aq) nos pontos **a**, **b** e **c** indicando que há três soluções aquosas com diferentes composições em cada ponto: **a** (Ni²⁺(aq), Ni(s) e β -Ni(OH)₂(s)), **b** (Ni²⁺(aq), β -NiOOH(s) e β -Ni(OH)₂(s)) e **c** (Ni²⁺(aq), β -NiOOH(s) e γ -NiO₂(s)). Além disso, é verificado que Ni²⁺(aq) tem parte de seu campo de estabilidade em comum com o campo de estabilidade da água no intervalo de $0,0 \leq \text{pH} \leq 8,3$. Em soluções alcalinas ($\text{pH} > 8,3$), Ni²⁺(aq) precipita como β -Ni(OH)₂(s) e a espécie β -Ni(OH)₂(s) é oxidada para a forma β -NiOOH(s) em potenciais acima do limite superior da região de estabilidade da água. Ainda, em meio ácido, a formação de γ -NiO₂(s) a partir de Ni²⁺(aq) ocorre apenas em regiões de potencial acima da região de estabilidade da água.

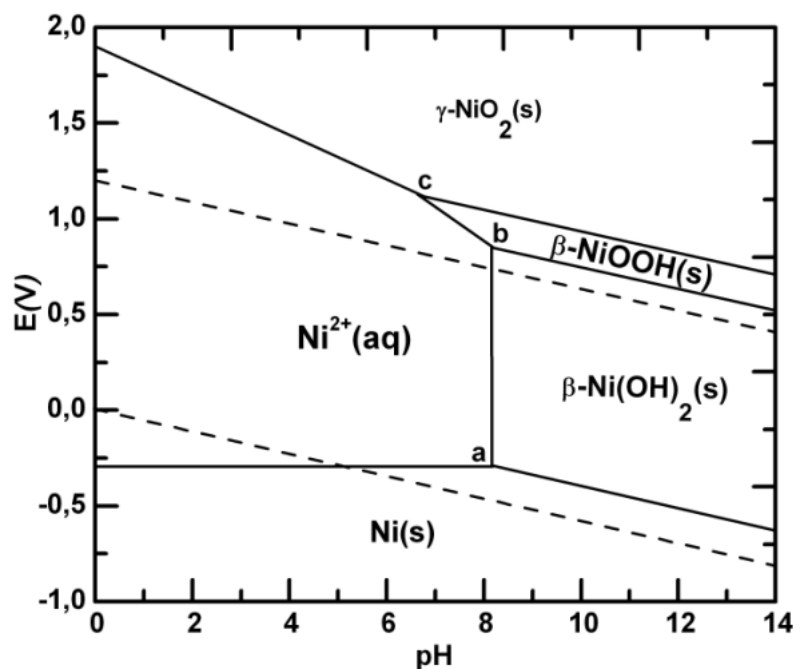


Figura 15. Diagrama de Pourbaix simulado do sistema níquel(II)-água, $[\text{Ni}^{2+}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$, 298,15 K e 1,00 bar. A linha serrilhada indica os limites da região de estabilidade da água.

A Figura 16 corresponde ao diagrama de Pourbaix simulado para o sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água (Anexo 3). A comparação entre as Figuras 15 e 16 evidencia algumas diferenças nos campos de estabilidade das espécies devido à adição do ligante no sistema níquel(II)-água. Da Figura 16, é observado a presença dos campos de estabilidade dos complexos $\text{NiL}(\text{aq})$ e $\text{NiL}_2(\text{aq})$ na região de estabilidade da água em detrimento dos hidróxidos de níquel(II). Então, $\text{NiL}(\text{aq})$ e $\text{NiL}_2(\text{aq})$ são as espécies mais estáveis em soluções alcalinas e a formação de hidróxidos de níquel(II) é negligenciável. Além disso, constata-se a ausência do campo de estabilidade da forma $\beta\text{-NiOOH}(\text{s})$ a qual reflete a baixa estabilidade do $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ em soluções alcalinas contendo os complexos $\text{NiL}(\text{aq})$ e $\text{NiL}_2(\text{aq})$.

O diagrama apresentado na Figura 16 também evidencia linhas de equilíbrio curvilíneas entre as fases sólidas e as fases aquosas, ao contrário das retas dos tradicionais diagramas de Pourbaix. Esta situação atípica ocorre particularmente quando uma espécie aquosa participa simultaneamente de diversas reações e está em equilíbrio com uma fase sólida [36]. Neste caso, íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ participam das reações de formação dos complexos $\text{NiL}(\text{aq})$ e $\text{NiL}_2(\text{aq})$ e de precipitação de

β -Ni(OH)₂(s), apesar de que nesta última em escala muito menor, e também estão em equilíbrio com as fases sólidas Ni(s) e γ -NiO₂(s). Ainda de acordo com o mesmo diagrama, verifica-se a presença de duas regiões distintas: na primeira região, $0,0 \leq \text{pH} \leq 6,3$, íons Ni²⁺(aq) são as espécies solúveis predominantes e na segunda região, $6,3 \leq \text{pH} \leq 14,0$, os complexos NiL(aq) e NiL₂(aq) predominam e coexistem em solução neste intervalo de pH.

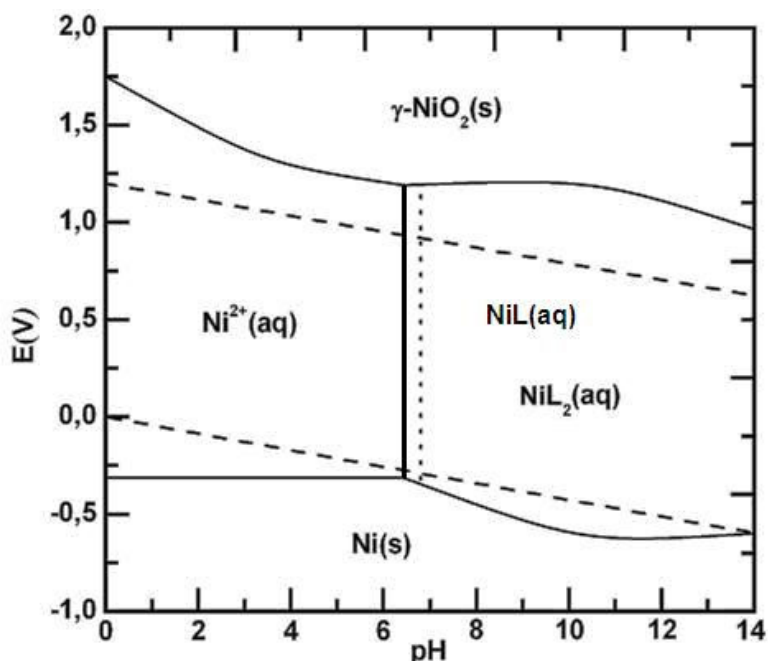


Figura 16. Diagrama de Pourbaix simulado do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água, [Ni²⁺]=0,001 mol L⁻¹, [(CMC)_{TOTAL}]= 0,0242 g L⁻¹, 298,15 K e 1,00 bar. A linha pontilhada indica que NiL(aq) e NiL₂(aq) coexistem em solução e a linha serrilhada indica os limites da região de estabilidade da água.

4.4 Comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água

Baseado nas informações dos diagramas de estabilidade termodinâmica apresentados na seção anterior, o comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água foi estudado na região $0 \leq \text{pH} \leq 6,3$, onde íons Ni²⁺(aq) são as espécies solúveis predominantes, e também na região de

6,3 ≤ pH ≤ 14,0, onde os complexos $\text{NiL}(\text{aq})$ e $\text{NiL}_2(\text{aq})$ são as espécies predominantes em solução. A expressão *Ni-CMC* será utilizada de agora em diante para se referir aos complexos $\text{NiL}(\text{aq})$ e $\text{NiL}_2(\text{aq})$, visto que não é possível distinguir o comportamento eletroquímico de cada complexo.

4.4.1 Comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água na região de 0 ≤ pH ≤ 6,3

Para estudar o comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água na região de 0 ≤ pH ≤ 6,3, voltamogramas foram obtidos em pH 2,0. Este pH foi escolhido de forma a garantir que as únicas espécies em solução seriam apenas íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ e CMC, isto é, moléculas de CMC não interagiriam com os íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ para formar os complexos $\text{NiL}(\text{aq})$ e $\text{NiL}_2(\text{aq})$ [55].

O voltamograma apresentado na Figura 17(a) representa o comportamento eletroquímico dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ em solução pH 2,0 na ausência de CMC. De acordo com o voltamograma da Figura 17(a), foram observados três picos: os picos I ($E_p = -0,27 \text{ V}$) e II ($E_p = -0,50 \text{ V}$) correspondem respectivamente aos processos de oxidação e redução dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ e o pico III ($E_p = -0,85 \text{ V}$) foi atribuído ao processo de dessorção dos íons $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ da superfície do eletrodo, conforme relatos da literatura [56,57].

O voltamograma apresentado na Figura 17(b) representa o comportamento eletroquímico dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ em pH 2,0 na presença de carboximetilcelulose. Comparando-se os voltamogramas da Figura 17, observa-se que a presença de CMC em solução pH 2,0 de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ provoca a diminuição das correntes dos picos I e II e o deslocamento do pico II para a região de potenciais mais negativos (pico V). Além disso, o voltamograma da Figura 17(b) indica a ausência do pico referente ao processo de dessorção dos íons $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ da superfície do eletrodo. Estes resultados estão associados à presença de moléculas de CMC adsorvidas sobre a superfície eletródica, como tem sido exaustivamente relatado na literatura [58-60]. Dados obtidos por Wang e Somasundaran [61] revelaram que moléculas de CMC adsorvem-se espontaneamente sobre superfícies metálicas ($\Delta G_{\text{ads}}^\circ -22 \text{ kJ mol}^{-1}$) e adquirem uma complexa estrutura helicoidal, em que os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila interagem com a superfície através de

forças intermoleculares. A formação de ligações químicas entre as moléculas de CMC e a superfície é um indicativo de que as moléculas de carboximetilcelulose estão quimicamente adsorvidas.

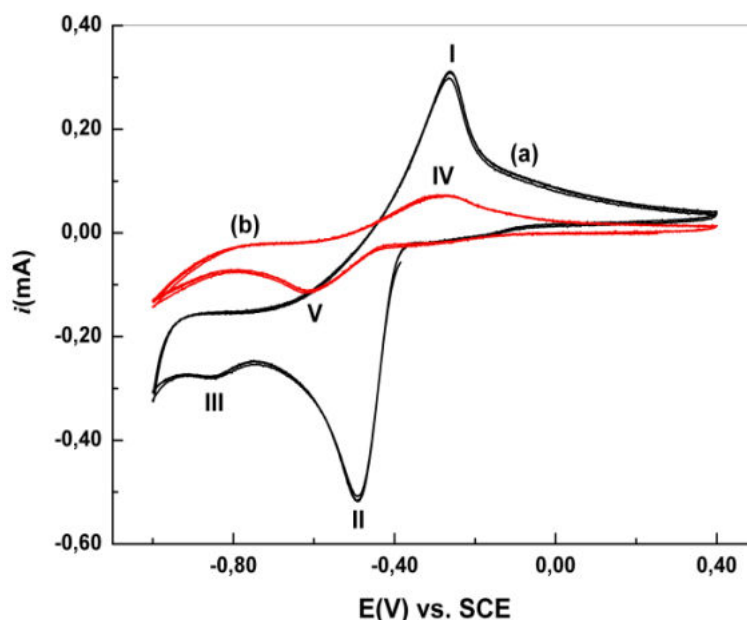


Figura 17. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina em solução pH 2,0, $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de (a) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na presença de CMC, $[(\text{CMC})_{\text{TOTAL}}] = 0,0242 \text{ g L}^{-1}$. Dados obtidos a $298,15 \text{ K}$ e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A simples imersão de eletrodos de platina em soluções contendo CMC provoca modificações na superfície do eletrodo devido à formação de uma camada de carboximetilcelulose que bloqueia parcialmente a superfície eletródica, inibindo os processos de oxi-redução dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$. As moléculas de CMC agem na interface eletrodo-solução e bloqueiam a descarga dos íons metálicos na superfície do eletrodo, provocando um aumento da energia de ativação da reação de redução dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ e, conseqüentemente, o deslocamento do pico II para a região de potenciais mais negativos. Este efeito de deslocamento do pico II para potenciais mais negativos é conhecido como polarização catódica e já foi relatado para outras espécies orgânicas capazes de se adsorverem no eletrodo [62].

Dessa forma, as reações de oxidação e redução dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ podem ocorrer: (i) nas áreas descobertas do eletrodo de trabalho, (ii) nas áreas recobertas do eletrodo através da penetração de íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ no interior do filme de CMC e/ou

(iii) pela transferência de elétrons através do filme, mas a uma taxa bastante reduzida se comparada à superfície livre, pois verificou-se que este adsorbato não é um bom condutor de elétrons.

A presença da camada de CMC na superfície do eletrodo de trabalho foi verificada pela micrografia de força atômica apresentada na Figura 18. Uma camada de CMC homogênea e regular foi observada ao contrário da superfície irregular de eletrodos de platina polidos (Figura 19).

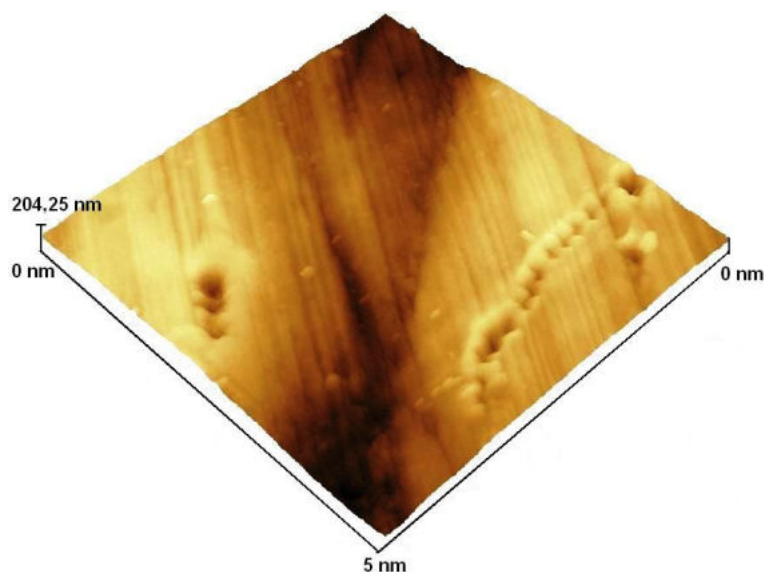


Figura 18. Micrografia de força atômica ($A = 25 \mu\text{m}^2$) da superfície do eletrodo de platina recoberta por camada de CMC (pH 2,0).

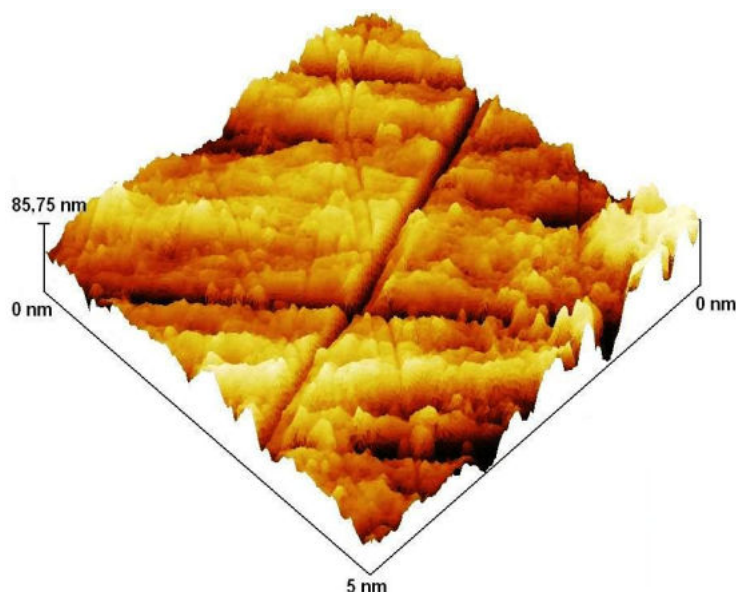


Figura 19. Micrografia de força atômica ($A=25 \mu\text{m}^2$) da superfície polida do eletrodo de platina.

Os valores quadráticos médios RMS (Root Mean Square, sigla inglesa) da rugosidade das superfícies apresentadas nas Figuras 18 e 19 também foram determinados a fim de confirmar a presença da camada de CMC na superfície do eletrodo de platina. Valores de RMS permitem analisar a rugosidade das superfícies. Fisicamente, rugosidade representa o volume de irregularidades mensuráveis em uma superfície, ou seja, o quão disperso estão os pontos que compõem a superfície de uma determinada amostra. O descritor estatístico mais empregado para calcular valores de RMS é representado por [63]:

$$RMS = \left(\frac{1}{L_x} \int_{x=0}^{L_x} F^2(x) dx \right)^{\frac{1}{2}} \quad (59)$$

Onde L_x representa a distância varrida entre dois pontos da amostra e $F(x)$ representa a função da distância entre dois pontos da amostra em uma única dimensão.

Apesar da utilidade da Equação 59 para a descrição da rugosidade das amostras, os valores de RMS não podem ser analisados independentemente. A análise da rugosidade de uma amostra deve ser sempre feita em relação a uma

superfície que se considere superfície-padrão, geralmente uma superfície limpa e polida. Assim, a comparação dos valores de RMS permite estabelecer qual a amostra cuja superfície é mais rugosa. A superfície que tiver maior valor de RMS apresenta maior rugosidade. Baixos valores de RMS são típicos de superfícies recobertas por filmes poliméricos.

O valor de RMS obtido para a superfície do eletrodo de platina recoberta por uma camada de CMC (RMS 5,431 nm) é uma ordem de grandeza menor do que o valor obtido para uma superfície limpa e polida de platina (RMS 57,105 nm), confirmando a presença de CMC na superfície do eletrodo.

4.4.2 Comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água na região de $6,3 \leq \text{pH} \leq 14,0$

Em meio alcalino, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ precipita como $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ cujo K_{ps} é igual a $2,8 \times 10^{-16}$ [50]. Contudo, se $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é adicionado a uma solução ácida contendo CMC e o pH desta solução é ajustado para o intervalo alcalino com uma solução de NaOH, não haverá a precipitação de hidróxido de níquel (Figura 20). Soluções preparadas por este método permanecem límpidas e isto é uma forte evidência de que íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ estão coordenados às moléculas de CMC.

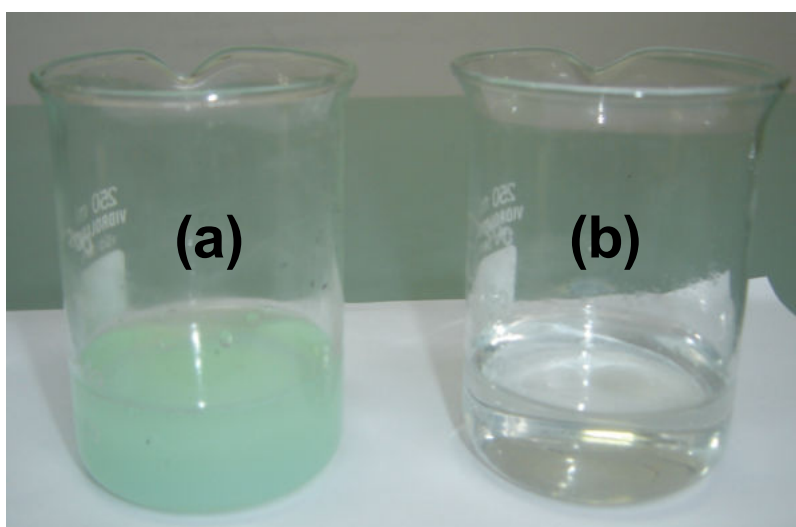


Figura 20. Comparação entre soluções pH 13,0, $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de (a) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e (b) complexos *Ni*-CMC.

Voltamogramas cíclicos foram obtidos para eletrodos de platina imersos em soluções de CMC e complexos *Ni*-CMC em pH 11,0 (Figura 21). Comparando-se os voltamogramas apresentados na Figura 21, é observado que os complexos *Ni*-CMC conduzem mais facilmente elétrons do que a molécula de CMC. A condutividade eletrônica de espécies químicas pode ser avaliada pela diferença de energia entre as bandas de valência e condução, aqui aproximada como a diferença de energia entre os orbitais de fronteira, E_g . Segundo a literatura [64], polímeros inorgânicos isolantes apresentam $E_g > 4,0$ eV e polímeros inorgânicos semicondutores, $0,0 \text{ eV} < E_g < 4,0$ eV. Os valores do *gap* de energia entre os orbitais HOMO e LUMO calculados para a CMC e os complexos NiL e NiL_2 são respectivamente 9,6 eV e 3,8 eV. A maior diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO para a molécula de carboximetilcelulose implica em maiores dificuldades em conduzir elétrons em sua estrutura. Então, a ausência de picos no voltamograma obtido para solução de CMC estaria associada ao elevado valor de E_g para as moléculas de carboximetilcelulose. Todavia, deve-se salientar que espécies eletroativas podem percolar o interior da camada de carboximetilcelulose aderida ao eletrodo e promover a condutividade através da migração iônica.

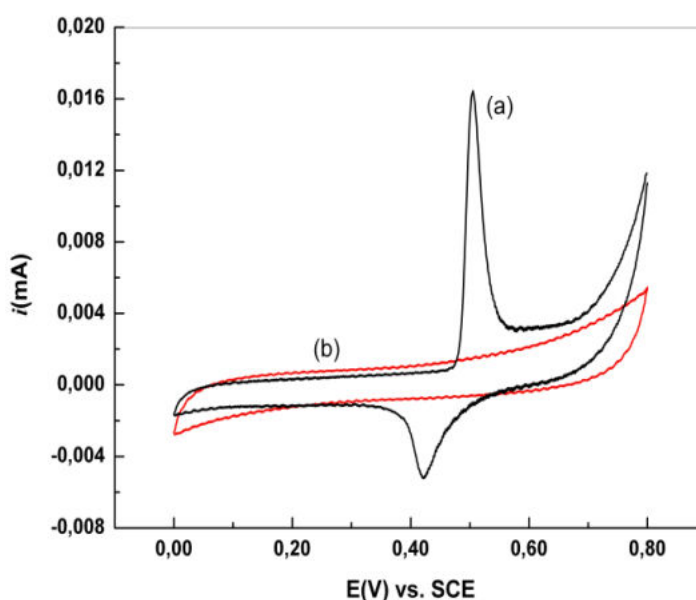


Figura 21. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina em solução pH 11,0 **(a)** $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos *Ni*-CMC e **(b)** CMC, $[(\text{CMC})_{\text{TOTAL}}] = 0,0242 \text{ g L}^{-1}$. Dados obtidos a $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e $298,15 \text{ K}$.

Diversos voltamogramas foram obtidos para eletrodos de platina imersos em solução pH 11,0 dos complexos *Ni-CMC* em diferentes velocidades de varredura (Figura 22). De acordo com os critérios de Nicholson e Shain [28], os picos observados nos voltamogramas da Figura 22 são característicos de um processo redox quase-reversível. A quase-reversibilidade apresentada pelo sistema indica que alguma mudança estrutural importante na cadeia dos complexos *Ni-CMC* ocorreu durante a etapa redox. Além disso, o comportamento eletroquímico apresentado pelos complexos *Ni-CMC* é similar ao dos complexos de níquel(II) com bases de Schiff, especificamente os complexos [Ni(salen)] e [Ni(saloph)] [27]. Estes complexos apresentam comportamento quase-reversível e picos assimétricos na região de potenciais de +0,30 V a +0,80 V *versus* SCE, os quais foram relacionados ao par redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ mediante estudos de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Sugere-se, portanto, que o centro metálico dos complexos *Ni-CMC* é o centro redox ativo e os picos observados nos voltamogramas da Figura 22 estão associados ao par redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$.

É evidente que a natureza do átomo doador coordenado ao centro metálico tem significativa influência no potencial redox do par $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$. Os átomos doadores das bases de Schiff (átomo de nitrogênio dos grupos amina e átomo de oxigênio dos grupos metóxi) assim como o átomo doador da carboximetilcelulose (átomo de oxigênio do grupo carboxilato) pertencem a bases de Pearson duras que ao se associarem ao íon $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ retiram densidade eletrônica deste, tornando a oxidação do centro metálico mais difícil e, conseqüentemente, a redução mais fácil. Por esta razão, o comportamento eletroquímico dos complexos *Ni-CMC* é tão similar ao dos complexos [Ni(salen)] e [Ni(saloph)].

Assim como as moléculas de carboximetilcelulose, as moléculas dos complexos *Ni-CMC* também se adsorvem espontaneamente sobre substratos metálicos. A imersão de eletrodos de platina em soluções contendo os complexos *Ni-CMC* produz uma camada destes complexos sobre a platina. Esta camada de complexos adsorvidos altera o comportamento eletroquímico do eletrodo de trabalho, isto é, um novo eletrodo quimicamente modificado é formado. A relação linear entre as correntes de pico anódico e catódico *versus* a velocidade de varredura ν (Figura 23) indica um processo redox com moléculas de reagente e produto adsorvidas na superfície do eletrodo.

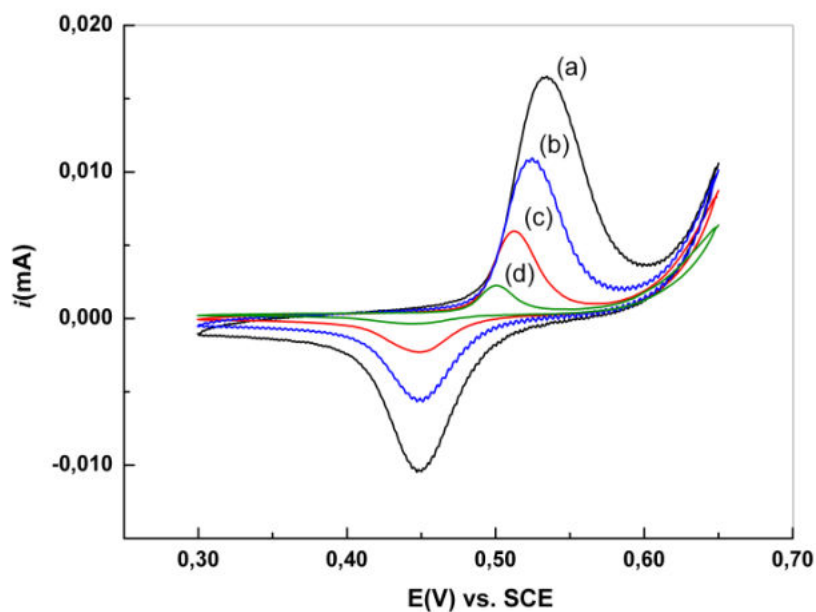


Figura 22. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina em solução pH 11,0, $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos *Ni-CMC* em diferentes velocidades de varredura: **(a)** 100 mV s^{-1} , **(b)** 50 mV s^{-1} , **(c)** 20 mV s^{-1} e **(d)** 5 mV s^{-1} . Dados obtidos a 298,15 K.

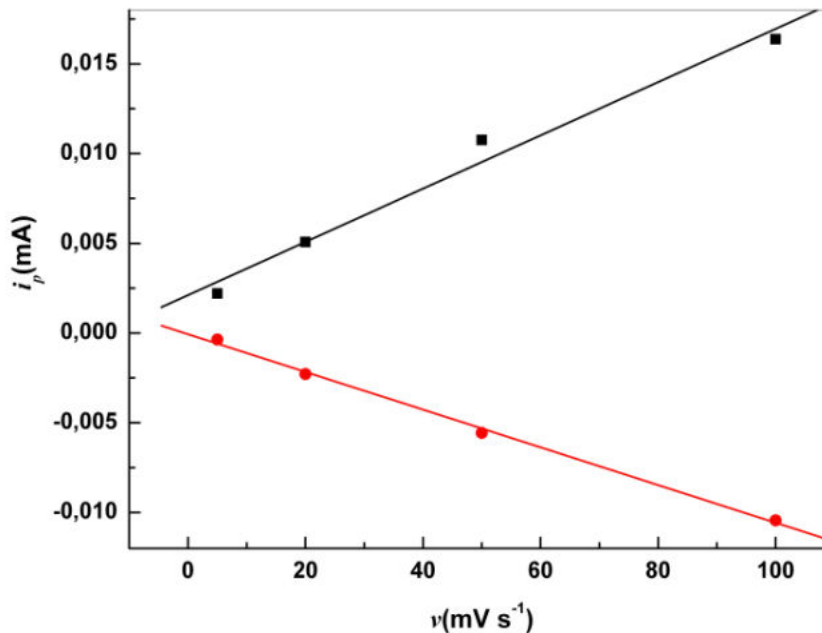


Figura 23. Dependência das correntes de pico anódico (■) e catódico (●) com a velocidade de varredura. Dados correspondem aos voltamogramas obtidos em solução pH 11,0, $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos *Ni-CMC* a 298,15 K.

A morfologia das superfícies dos eletrodos de platina recobertas pela camada dos complexos *Ni-CMC* foi analisada por microscopia de força atômica. As micrografias de força atômica apresentadas nas Figuras 24 e 25 revelam uma superfície homogênea, tal como o eletrodo de platina recoberto pela camada de CMC. Os valores de RMS obtidos para os eletrodos de platina recobertos com os complexos *Ni-CMC* em pH 12,0 (RMS 6,760 nm) e pH 8,0 (RMS 6,259 nm) são menores do que o valor de RMS obtido para a superfície limpa e polida de platina (RMS 57,105 nm), corroborando a presença da camada dos complexos *Ni-CMC* sobre o substrato metálico.

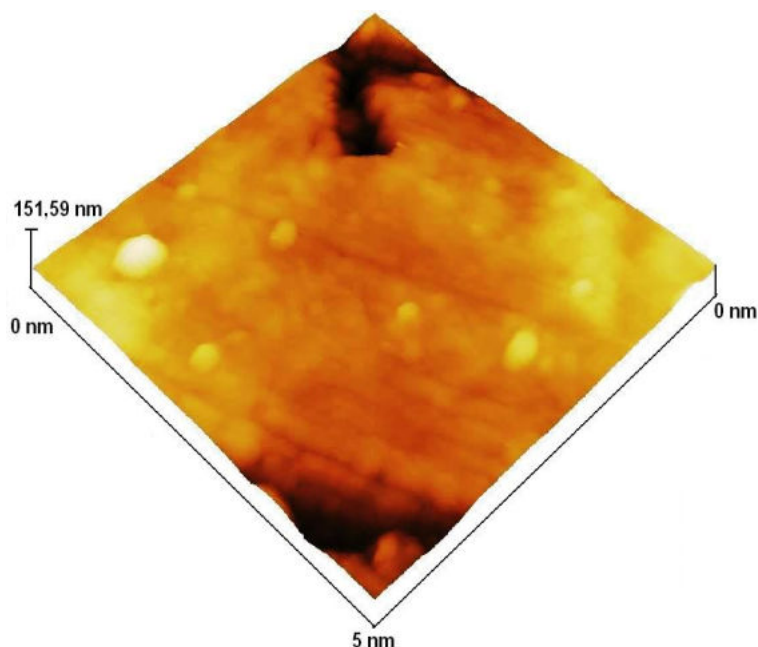


Figura 24. Micrografia de força atômica ($A=25 \mu\text{m}^2$) da superfície do eletrodo de platina recoberta por camada dos complexos *Ni-CMC* (pH 12,0).

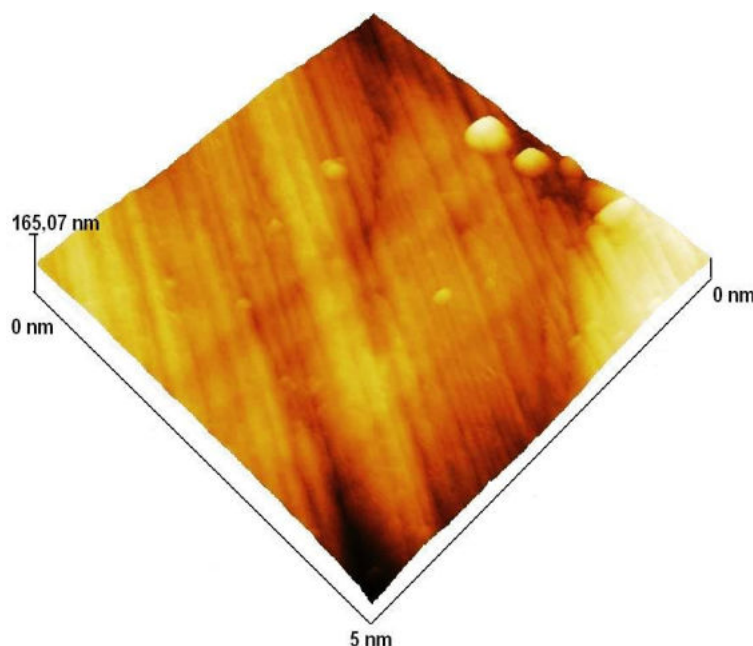


Figura 25. Micrografia de força atômica ($A=25 \mu\text{m}^2$) da superfície do eletrodo de platina recoberta por camada dos complexos *Ni-CMC* (pH 8,0).

4.4.3 Efeito do pH no comportamento eletroquímico dos complexos *Ni-CMC*

A influência do pH no comportamento eletroquímico dos complexos *Ni-CMC* também foi estudada. A dependência dos potenciais e das correntes de pico com o pH (Figura 26) indica que os complexos *Ni-CMC* comportam-se como um ácido fraco e que a etapa de transferência de elétrons está acoplada a um equilíbrio ácido-base.

Ainda de acordo com a Figura 26, é observado que as correntes de pico em pH 12,0 são menores do que as correntes de pico observadas nos pH 13,0 e 11,0. Este comportamento singular tem sido observado por outros pesquisadores através de estudos de adsorção [65], mas ainda desconhecem-se as razões que determinam este tipo de comportamento e estudos complementares são necessários.

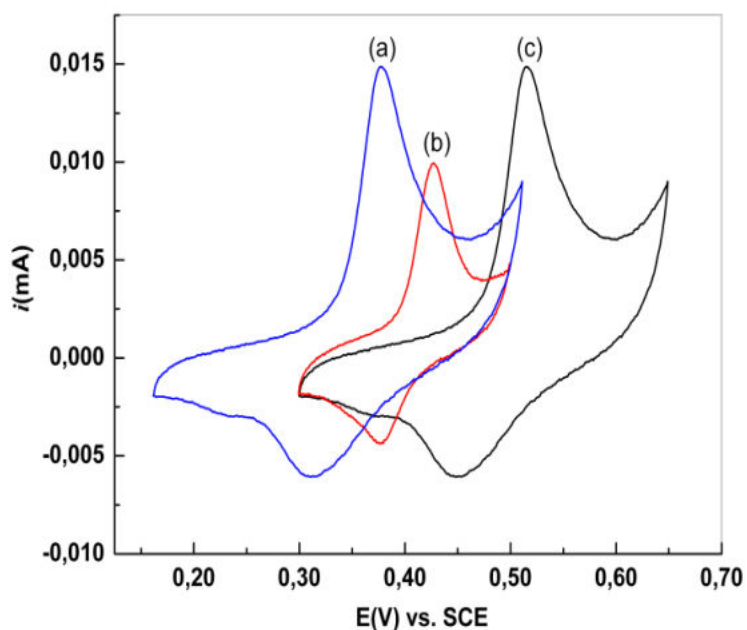


Figura 26. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina em solução $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos *Ni-CMC* em diversos pH: **(a)** pH 13,0, **(b)** pH 12,0 e **(c)** pH 11,0. Dados obtidos a 298,15 K e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 27 demonstra a variação do potencial formal dos complexos *Ni-CMC* em função do pH e da temperatura. O potencial formal dos complexos *Ni-CMC* foi estimado através da Equação 60,

$$E^{o'} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (60)$$

Onde E_{pc} e E_{pa} representam os potenciais de pico catódico e anódico, respectivamente. Os valores de E_{pc} e E_{pa} foram retirados dos voltamogramas obtidos em diversas temperaturas e pH (Anexo 4).

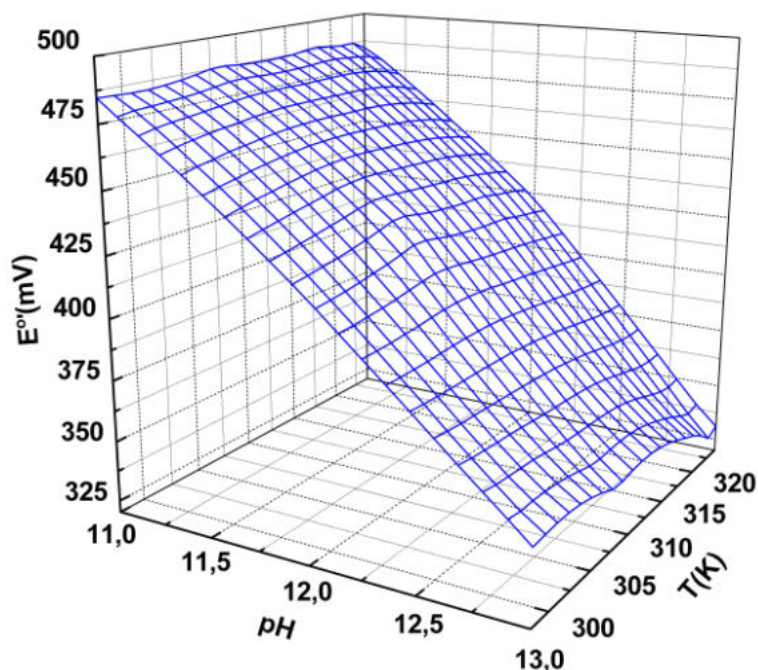


Figura 27. Variação do potencial formal dos complexos *Ni-CMC* em função do pH e da temperatura.

A dependência linear observada na Figura 27 de E° com o pH é atribuída ao caráter ionizável do ligante. De forma geral, a espécie protonada oxida menos facilmente do que a forma deprotonada. Então, a primeira etapa será a oxidação da forma deprotonada seguida de uma reação ácido-base, em um mecanismo do tipo:



À medida que o pH da solução se aproxima do valor de pK_{a1} ($\text{pK}_{a1}=11,7$) para a CMC, a solução conterá tanto complexos *Ni-CMC* com o ligante parcialmente protonado (NiHL_x) quanto complexos *Ni-CMC* com o ligante totalmente deprotonado (NiL_x) (Figura 28), mas apenas estes últimos serão oxidados. Então, como NiL_x é consumido na superfície do eletrodo, a concentração superficial de equilíbrio de NiL_x será restabelecida pela deprotonação subsequente de NiHL_x . Nesta situação, o

potencial formal dos complexos *Ni*-CMC deslocar-se-á negativamente com o aumento do pH, tal como apresentado na Figura 27.

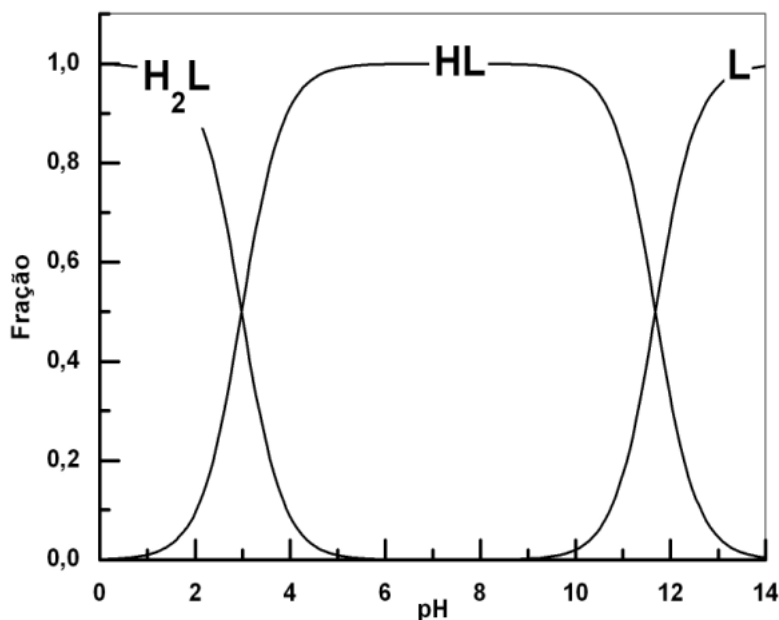


Figura 28. Curva simulada da distribuição da carboximetilcelulose em função do pH.

Além disso, foi observado que os coeficientes angulares das retas obtidas na Figura 27 (Tabela 7) apresentam valores muito próximos daqueles esperados para uma meia reação eletroquímica envolvendo razão unitária entre íons $H^+(aq)$ e elétrons, no intervalo de 298,15 K a 323,15 K. Portanto, os picos observados nos voltamogramas obtidos no intervalo de $298,15\text{ K} \leq T \leq 323,15\text{ K}$ e $11,0 \leq pH \leq 13,0$ foram atribuídos à reação eletroquímica representada na Equação 63.



Tabela 7. Variação do potencial formal dos complexos *Ni-CMC* em função do pH,

$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial pH} \right)$, e da temperatura.

T/K	298,15	308,15	318,15	323,15
Experimental	61 mV	62 mV	65 mV	67 mV
Calculado	59 mV	61 mV	63 mV	64 mV

Por sua vez, a resposta eletroquímica observada para o sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água no intervalo de $6,3 \leq \text{pH} \leq 10,0$ foi distinta da resposta eletroquímica observada no intervalo de $11,0 \leq \text{pH} \leq 13,0$. Os voltamogramas obtidos para eletrodos de platina em soluções contendo os complexos *Ni-CMC* no intervalo de $6,3 \leq \text{pH} \leq 10,0$ não evidenciaram alterações significativas com o pH e o voltamograma típico deste intervalo é apresentado na Figura 29. Os picos H_c e H_a observados no voltamograma da Figura 29 estão relacionados à formação e oxidação do hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo, respectivamente, enquanto que os picos O_a e O_c estão relacionados respectivamente à formação e redução da camada de óxidos sobre o eletrodo de platina [23]. O pico referente ao processo de dessorção dos íons $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ da superfície do eletrodo pode estar convoluído com um dos picos H_c devido à baixa concentração de íons $\text{H}^+(\text{aq})$ no meio, dificultando a sua visualização [56]. A ausência dos picos relacionados à reação eletroquímica apresentada na Equação 63 no intervalo de $6,3 \leq \text{pH} \leq 10,0$ se deve ao deslocamento dos picos catódico e anódico para a região de potenciais mais positivos à medida que a solução se torna mais ácida. Dessa forma, os picos são deslocados para a região de desprendimento de oxigênio, não sendo possível a observação destes picos nos voltamogramas.

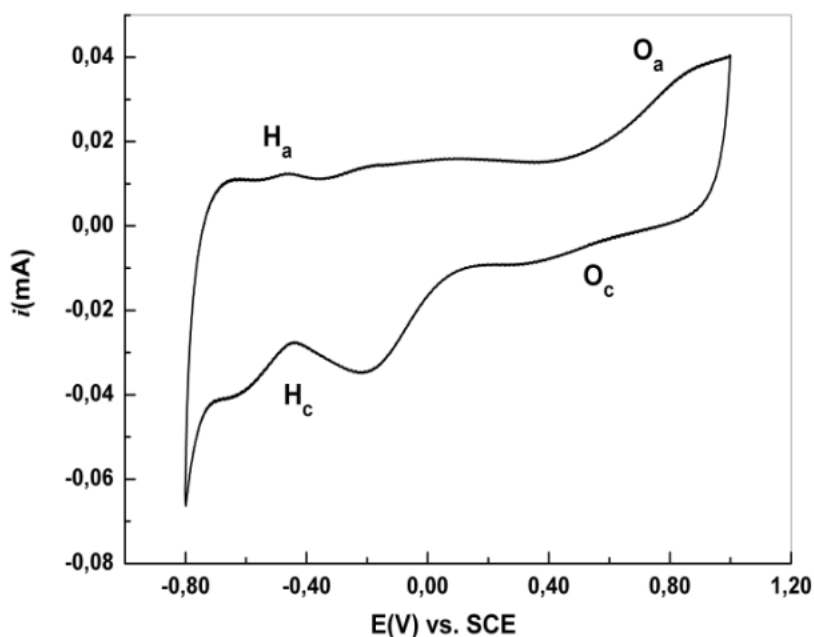


Figura 29. Voltamograma típico do eletrodo de platina no intervalo de $6,3 \leq \text{pH} \leq 10,0$ e em solução $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos *Ni-CMC*. Dados obtidos a 298,15 K e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

4.4.4 Efeito da temperatura no comportamento eletroquímico dos complexos *Ni-CMC*

A Figura 30 demonstra a dependência do comportamento eletroquímico dos complexos *Ni-CMC* em função do pH e da temperatura. O mesmo perfil gráfico obtido para as correntes de pico anódico foi obtido para as correntes de pico catódico e para velocidades de varredura mais baixas.

O comportamento eletroquímico observado na Figura 30 está associado à elevada densidade de carga negativa assumida pelos complexos. Em meio fortemente alcalino, observa-se um aumento do número de grupos funcionais negativamente carregados na estrutura dos complexos *Ni-CMC* devido à deprotonação dos grupos alcoolato e carboxilato do ligante [4] (Figura 28). A fim de que a elevada densidade de carga negativa dos complexos seja estabilizada, estes devem assumir uma nova conformação que proporciona um aumento da quantidade dos sítios redox expostos para participar da reação de transferência de carga na superfície eletródica [66]. O aumento da temperatura do sistema, então, facilita as

mudanças nas conformações dos complexos, contribuindo para uma maior exposição dos sítios redox junto à superfície do eletrodo e consequentemente, correntes ainda maiores, sobretudo para pH 12,0 e 13,0.

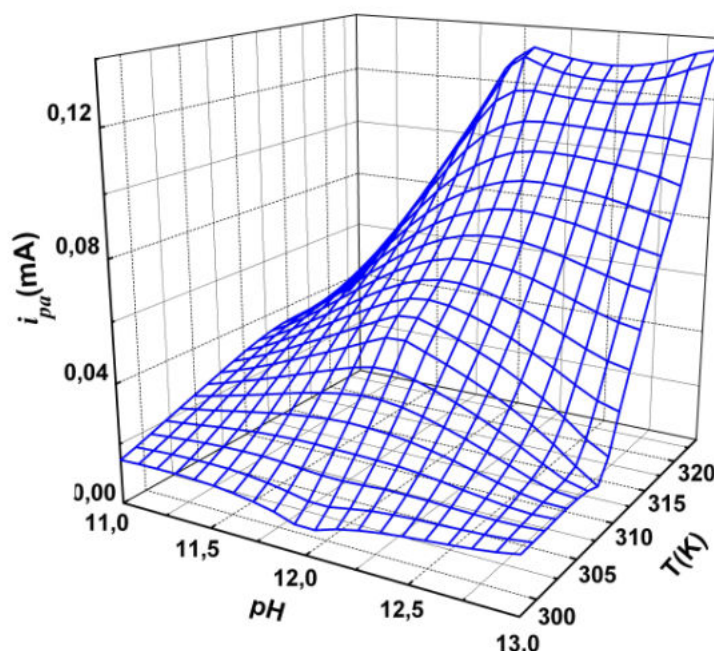


Figura 30. Dependência da corrente de pico anódico em função do pH e da temperatura para os complexos *Ni-CMC*. Dados obtidos a $\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$.

4.4.5 Estabilidade eletroquímica da camada dos complexos *Ni-CMC* adsorvidos

A estabilidade eletroquímica da camada dos complexos *Ni-CMC* sobre eletrodos de platina foi testada em soluções puras pH 12,0 de eletrólito suporte. Os eletrodos de platina foram imersos em soluções pH 12,0 dos complexos *Ni-CMC* por quinze minutos, lavados com água destilada e deionizada e então, transferidos para soluções novas pH 12,0 de eletrólito suporte e submetidos a diversas varreduras de potenciais. Este procedimento foi repetido diversas vezes e os resultados estão apresentados na Figura 31.

Os resultados apresentados na Figura 31 indicam o deslocamento dos picos para a região de potenciais mais positivos e o decréscimo das correntes de pico até

seu desaparecimento, após cada transferência do eletrodo modificado para soluções novas de eletrólito suporte. Segundo Wopschall e Shain [26], este comportamento indica que as espécies Ox e Red estão fracamente adsorvidas na superfície do eletrodo. Quando Red e Ox estão fracamente adsorvidos, em varreduras de potencial rápidas, a espécie Ox adsorvida não tem tempo suficiente para difundir-se para o interior da solução e, portanto, acumula-se na superfície do eletrodo. Assim, a corrente anódica é acentuada, isto é, a relação i_{pa}/i_{pc} é superior à unidade enquanto que a corrente catódica é apenas levemente perturbada. Deste modo, após cada transferência do eletrodo quimicamente modificado para novas soluções de eletrólito de suporte, há um enfraquecimento das ligações das espécies Ox e Red com a superfície do eletrodo e, portanto, ocorre a lixiviação contínua de material adsorvido para a solução até o desaparecimento dos picos.

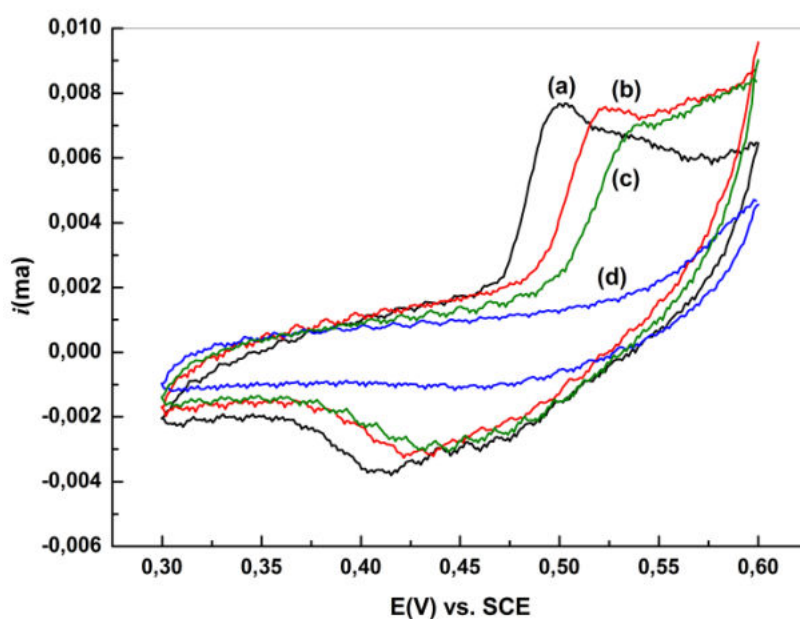


Figura 31. Voltamogramas obtidos para eletrodos de platina recobertos por camada dos complexos *Ni-CMC*: (a) primeira, (b) segunda, (c) terceira e (d) quarta transferência para solução pH 12,0 de eletrólito suporte. Dados obtidos a 298,15 K e $\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$.

4.5 Estudo da nucleação do níquel na presença e na ausência de carboximetilcelulose sobre substratos polidos de platina

O emprego de carboidratos como aditivo de banhos de eletrodeposição é muito comum nas indústrias de galvanoplastia. Na literatura [67], já é bem conhecido que moléculas de glicídios podem atuar como agentes niveladores e abrillantadores de eletrodepósitos e também, como agentes anticorrosivos. Assim, visando à possibilidade de que CMC possa ser utilizada como aditivo de banhos de eletrodeposição, a nucleação do níquel na presença e na ausência de carboximetilcelulose foi estudada sobre substratos inertes através da técnica de cronoamperometria e da modelagem matemática (Anexo 5).

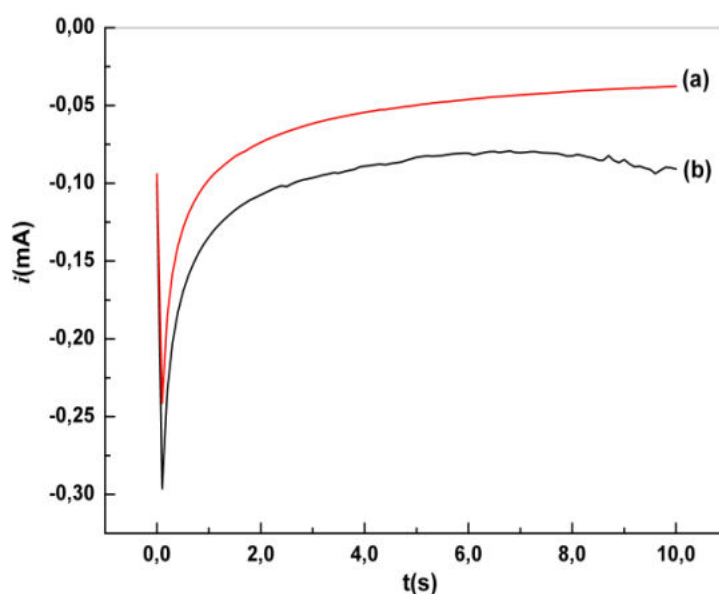


Figura 32. Transientes potenciostáticos obtidos para a redução do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ sobre substratos polidos de platina para soluções **(a)** $[(\text{CMC})_{\text{TOTAL}}] = 0,0242 \text{ g L}^{-1}$ e $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e **(b)** $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$. Dados obtidos a 298,15 K e pH 2,0.

A Figura 32 apresenta os transientes potenciostáticos obtidos para a redução dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ presentes em soluções eletrolíticas ácidas contendo ou não CMC. Os potenciais inicial e final de salto escolhidos para ambos os experimentos foram respectivamente iguais a -0,40 V e -0,75 V *versus* SCE. Estes potenciais foram

escolhidos com base nos voltamogramas apresentados na Figura 17 e também, de forma a garantir que a reação de desprendimento de hidrogênio não interferisse no processo de nucleação do níquel. Os transientes apresentados na Figura 32 exibem um aumento na corrente até um valor máximo seguido de um decaimento que converge para a corrente limite, a qual corresponde à difusão linear dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ para o eletrodo planar. Esta característica permite afirmar que a redução do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ na ausência e na presença de CMC ocorre sob controle difusional. Ainda de acordo com a Figura 32, observa-se que o transiente obtido para a redução dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ na presença de CMC apresenta menor corrente transiente máxima i_m devido (i) à presença de uma camada de carboximetilcelulose na superfície do eletrodo que inibe parcialmente a redução dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ através do bloqueio dos sítios ativos da superfície e (ii) à maior viscosidade da solução eletrolítica que diminui o coeficiente de difusão dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ e altera a estrutura da camada de difusão nas proximidades da superfície do eletrodo.

Visto que a equação de Cottrell descreve sistemas sob regime difusional, a Equação 33 pode ser utilizada para calcular os coeficientes de difusão do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ em soluções eletrolíticas contendo ou não carboximetilcelulose. De acordo com a Figura 33, os gráficos da corrente *versus* o inverso da raiz quadrada do tempo $t^{-1/2}$ fornecem retas que passam pela origem cujos coeficientes angulares são diferentes. O menor coeficiente angular da reta (a) da Figura 33 confirma que íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ apresentam menor coeficiente de difusão em soluções eletrolíticas contendo CMC ($D_{\text{Ni}^{2+}, \text{CMC}} = 5,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $D_{\text{Ni}^{2+}} = 2,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

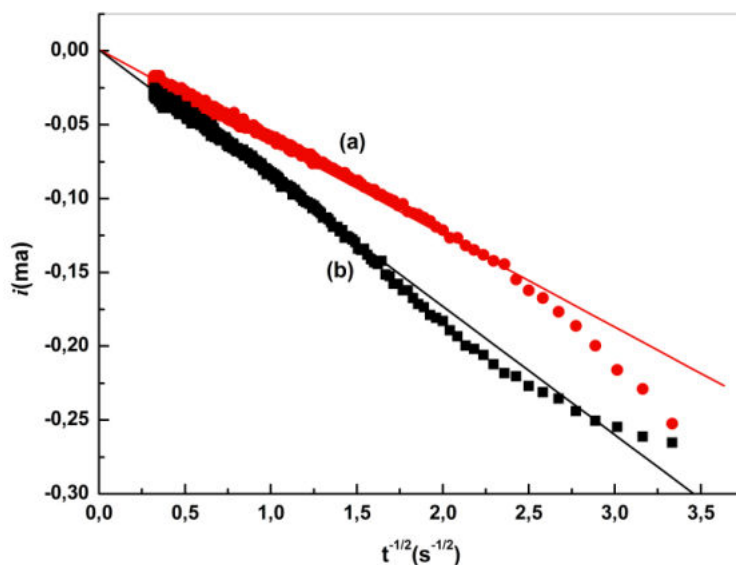


Figura 33. Curvas de corrente *versus* inverso da raiz quadrada do tempo para redução do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ em soluções eletrolíticas contendo (●) ou não (■) carboximetilcelulose.

A fim de melhor estudar a nucleação do níquel, os mecanismos de nucleação propostos por Scharifker e Hills [31] foram empregados. Nas Figuras 34 e 35, as curvas teóricas dos mecanismos de nucleação instantânea (Equação 42) e progressiva (Equação 43) são comparadas com os resultados experimentais obtidos. De acordo com as Figura 34 e 35, observa-se que a nucleação do níquel, processo que ocorre nos instantes iniciais do transiente potencioestático, procede através do modelo de nucleação progressiva tanto na ausência quanto na presença de CMC. Entretanto, ao ser iniciado o crescimento dos núcleos de níquel sob regime difusional (aproximadamente em $t/t_m=2,0$), as curvas de corrente normalizada *versus* tempo normalizado começam a se aproximar da curva teórica da nucleação instantânea. O intervalo de tempo associado à aproximação das curvas experimentais à curva de nucleação instantânea corresponde ao período em que os processos de nucleação e de crescimento dos núcleos ocorrem simultaneamente. Neste intervalo de tempo, as espécies adsorventes presentes na solução eletrolítica interferem significativamente no crescimento dos núcleos, podendo formar eletrodepósitos uniformes ou irregulares.

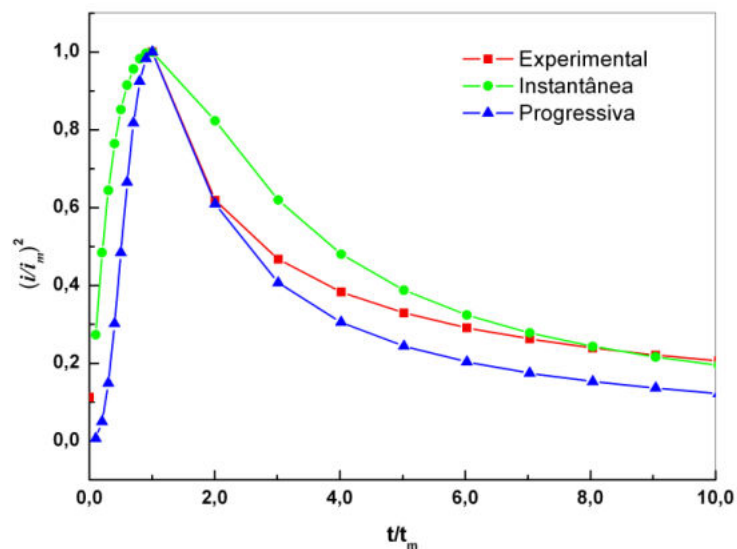


Figura 34. Comparação dos perfis gráficos da corrente normalizada $(i/i_m)^2$ versus tempo normalizado (t/t_m) para redução do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ na presença de CMC sobre platina a 298,15 K. Os dados experimentais referem-se à nudeação do níquel através de uma solução $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $[(\text{CMC})_{\text{TOTAL}}] = 0,0242 \text{ g L}^{-1}$ e pH 2,0.

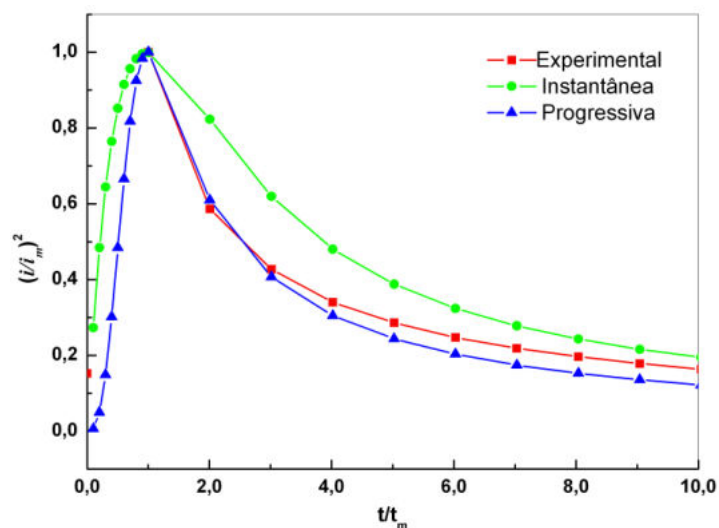


Figura 35. Comparação dos perfis gráficos da corrente normalizada $(i/i_m)^2$ versus tempo normalizado (t/t_m) para redução do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ sobre platina a 298,15 K. Os dados experimentais referem-se à nucleação do níquel obtida através de uma solução $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 2,0.

Quando a nucleação do níquel procede na presença de CMC, os núcleos seguem o mecanismo progressivo (Figura 36, estágios 1 e 2). Contudo, haverá um momento em que não existirão mais sítios ativos disponíveis na superfície, pois todos os sítios ativos inicialmente disponíveis já foram ocupados pelos núcleos de níquel previamente formados que continuam crescendo (Figura 36, estágio 3). Segundo a Figura 34, o momento no qual houve o esgotamento dos sítios ativos da superfície é assinalado pelo ponto $t/t_m=2,1$. Então, a partir deste instante, não há mais a formação de novos núcleos, mas apenas o crescimento e eventual sobreposição destes (Figura 36, estágios 4 e 5). Ainda assim, o crescimento dos núcleos é restrito devido à presença de moléculas de carboximetilcelulose adsorvidas no substrato que dificultam a sobreposição das zonas individuais de difusão dos núcleos. Assim, a presença de CMC na solução eletrolítica de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ não altera o mecanismo de nucleação do níquel, mas altera o crescimento do eletrodepósito.

Não obstante, quando a nucleação do níquel ocorre na ausência de carboximetilcelulose, a nucleação obedece ao mecanismo progressivo até o momento ($t/t_m=2,8$) em que os sítios ativos da superfície estarão completamente saturados, ou seja, não há mais sítios ativos disponíveis na superfície para que ocorra a formação de novos núcleos. Neste instante, uma nucleação adicional pode ocorrer sobre os núcleos já pré-existentes ou mais comumente, o crescimento e a sobreposição dos núcleos anteriormente formados. Visto que o número de sítios ativos na superfície é maior quando o substrato não se encontra recoberto por CMC, um tempo maior é necessário para que ocorra o esgotamento dos sítios ativos da superfície. Assim, o período de tempo em que os processos de nucleação e crescimento dos núcleos acontecem simultaneamente é maior.

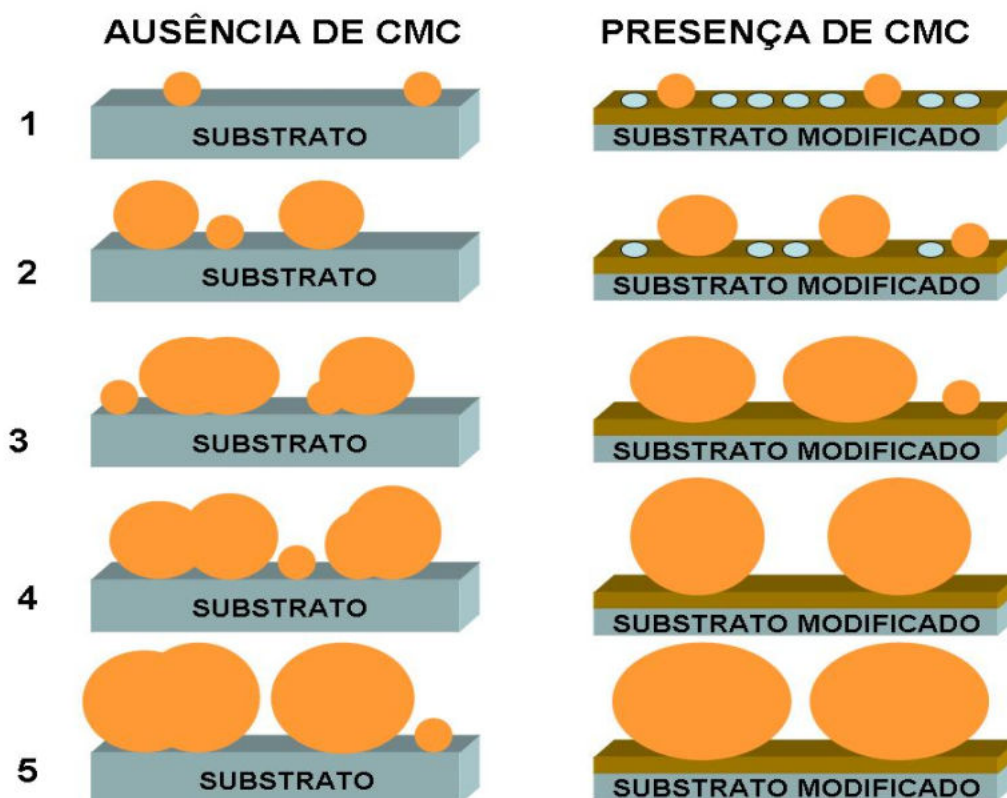


Figura 36. Representação esquemática da nucleação do níquel na ausência e na presença de carboximetilcelulose em vários estágios. ○ representa os sítios ativos da superfície e ■ representa a camada de carboximetilcelulose.

Tendo em vista que o crescimento dos núcleos na ausência e na presença de CMC gera eletrodepósitos com características morfológicas bem distintas, um estudo através de AFM permite associar as características morfológicas dos núcleos com as condições experimentais nas quais foram produzidos. As micrografias de força atômica apresentadas na Figura 37 representam a nucleação do níquel sobre substratos polidos de platina na presença e na ausência de CMC. Analisando a Figura 37, verifica-se que a nucleação do níquel sobre platina na ausência de carboximetilcelulose procede através da formação de núcleos hemisféricos de tamanho não-uniforme e irregularmente distribuídos (típico de nucleação progressiva), ao passo que quando na presença de CMC, os núcleos hemisféricos de níquel são regulares e estão uniformemente distribuídos sobre a superfície. A razão para maior regularidade do eletrodepósito neste caso está atribuída às

alterações nas zonas de difusão dos núcleos impostas pela presença de moléculas de carboximetilcelulose adsorvidas na superfície do eletrodo.

Dessa forma, a regularidade dos eletrodepósitos obtidos na presença de CMC é uma característica que torna a carboximetilcelulose um promissor aditivo de banhos de eletrodeposição. Todavia, estudos complementares, sobretudo em escala industrial e sob diferentes condições experimentais, devem ser realizados a fim de verificar a viabilidade do emprego da CMC como aditivo de banho de eletrodeposição.

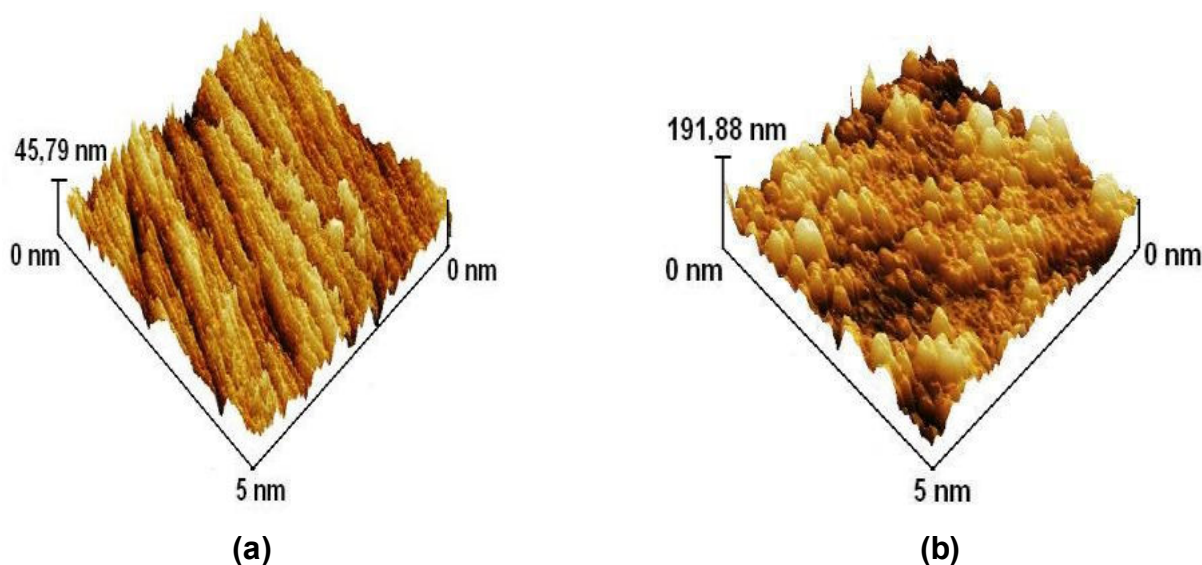


Figura 37. Micrografias de força atômica ($A = 25 \mu\text{m}^2$) obtidas para substratos polidos de platina. Os eletrodos após os transientes potencioestáticos foram secos em atmosfera de $\text{N}_2(\text{g})$ e analisados em modo contato por um microscópio de força atômica. Nucleação do níquel na **(a)** presença de CMC e **(b)** na ausência de CMC. Condições: $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $[(\text{CMC})_{\text{TOTAL}}] = 0,0242 \text{ g L}^{-1}$, pH 2,0 e 298,15 K.

5. CONCLUSÃO

O comportamento eletroquímico do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água foi estudado através das técnicas de potenciometria dinâmica em função do pH e temperatura. Em adição, a estabilidade termodinâmica do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água foi estudada através da construção de diagramas de Pourbaix e as geometrias dos complexos NiL e NiL_2 foram otimizadas através do método semi-empírico PM6.

Os resultados da modelagem molecular revelaram que a geometria octaédrica do centro metálico dos complexos NiL e NiL_2 está distorcida em relação àquela de um octaedro perfeito. Também foi observado que os complexos quelatos NiL e NiL_2 apresentam tensão estérea maior do que os seus respectivos complexos monocoordenados, devido à presença de anéis de anidroglicose em conformação barco.

A modelagem termodinâmica indicou que o complexo NiL é a espécie predominante em solução quando $[\text{NiL}] \gg 2[\text{NiL}_2]$ ou $K_1^L K_{11}^H [\text{Ni}^{2+}] \gg 2\beta_{12}^L [\text{L}][\text{Ni}^{2+}]$. Esta condição será verdadeira apenas quando $[\text{L}] \rightarrow 0$. Por outro lado, o complexo NiL_2 é a espécie predominante no meio quando $[\text{NiL}] \ll 2[\text{NiL}_2]$ ou $K_1^L K_{11}^H [\text{Ni}^{2+}] \ll 2\beta_{12}^L [\text{L}][\text{Ni}^{2+}]$. Esta condição será satisfeita apenas quando $[\text{L}] \rightarrow \infty$. Além disso, o diagrama de Pourbaix simulado para o sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água indicou que os complexos NiL e NiL_2 coexistem em soluções alcalinas em detrimento dos hidróxidos de níquel(II). As linhas curvilíneas que aparecem no diagrama de Pourbaix simulado do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água indicam que uma espécie aquosa participa simultaneamente de diversas reações e está em equilíbrio com fases sólidas.

Por sua vez, os experimentos eletroquímicos revelaram que na região de $0,0 \leq \text{pH} \leq 6,3$, onde íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ são as espécies predominantes em solução, as moléculas de CMC encontram-se adsorvidas sobre a superfície eletródica, inibindo a redução dos íons $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$. Na região de $6,3 \leq \text{pH} \leq 14,0$, onde os complexos *Ni-CMC* predominam, o comportamento eletroquímico observado foi atribuído à presença destes complexos adsorvidos na superfície do eletrodo. Todavia, na região de $6,3 \leq \text{pH} \leq 10,0$, os picos característicos dos processos de transferência de carga entre as formas oxidada e reduzida dos complexos *Ni-CMC* não foram observados devido

à influência do pH na posição de equilíbrio do sistema. A variação do potencial formal dos complexos *Ni-CMC* com o pH revelou que estes participam de uma semi-reação eletroquímica envolvendo razão unitária entre íons $H^+(aq)$ e elétrons. Os voltamogramas obtidos na região de $11,0 \leq pH \leq 13,0$ indicaram também que o comportamento eletroquímico dos complexos *Ni-CMC* é dependente da temperatura do sistema e que os complexos *Ni-CMC* estão fracamente adsorvidos sobre o substrato de platina.

O comportamento eletroquímico de eletrodos recobertos por camadas dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II) pode, então, ser considerado um caso típico de eletrodos quimicamente modificados cujas propriedades dependem de diversas variáveis experimentais que se inter-relacionam. As propriedades destes eletrodos ainda não foram relatadas na literatura e os resultados aqui descritos, são de relevância para estudos que visam o emprego deste eletrodo quimicamente modificado como dispositivo eletroanalítico.

Por fim, estudos da nucleação do níquel na presença e na ausência de carboximetilcelulose foram realizados sobre substratos polidos de platina. Os transientes potencioestáticos obtidos indicaram que a nucleação do níquel na ausência e na presença de CMC obedece ao mecanismo de nucleação progressiva proposto por Scharifker e Hills [32]. Todavia, CMC altera o crescimento dos núcleos de níquel através de mudanças nas zonas de difusão individuais dos núcleos e da limitação do número de sítios ativos na superfície do eletrodo. Desta forma, os eletrodepósitos obtidos na ausência de CMC demonstraram-se irregulares e dispersos, ao passo que na presença de carboximetilcelulose eles são regulares e bem distribuídos sobre o substrato. Estas características tornam a CMC um promissor agente nivelador e tensoativo que pode ser facilmente incorporado aos banhos de eletrodeposição de níquel.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos neste trabalho certamente possibilitarão o desenvolvimento de outras pesquisas que visam compreender melhor a interação entre moléculas de glicídio e íons metálicos. Algumas sugestões de trabalhos são:

- Empregar outras técnicas tais como, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, difração de raios X e espectroeletroquímica, que permitiriam complementar a caracterização das propriedades químicas dos complexos de carboximetilcelulose com níquel(II);
- Verificar a viabilidade do uso de eletrodos modificados por complexos *Ni-CMC* como sensores eletroanalíticos;
- Realizar testes em escala industrial e em diversas condições experimentais para verificar o uso da carboximetilcelulose como aditivo de banho de eletrodeposição;
- Investigar a potencialidade da carboximetilcelulose ou dos complexos *Ni-CMC* serem utilizados no tratamento de superfícies metálicas;
- Estudar o comportamento eletroquímico e propor modelos químicos que descrevam a estabilidade de outros complexos metálicos de carboximetilcelulose.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HEDLUND, A.; GERGÅRD, U. Some aspects on the kinetics of etherification in the preparation of CMC. **Cellulose**, v.14, p.161-169, 2007.
- [2] AQUALON[®] CMC. **An anionic water-soluble polymer**. New York: Hercules Incorporated, 1999.
- [3] YANG, X.H.; ZHU, W.L. Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. **Cellulose**, v.14, p.409-417, 2007.
- [4] KÖTZ, J.; BOGEN, I.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; KULICKE, W.M.; LANGE, S. Peculiarities in the physico-chemical behaviour of non-statistically substituted carboxymethylcelluloses. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.183, p.621-633, 2001.
- [5] HOSNY, W.M.; ABDEL HADI, A.K.; EL-SAIED, H.; BASTA, A.H. Metal chelates with some cellulose derivatives. Part III. Synthesis and structural chemistry of nickel(II) and copper(II) complexes with carboxymethylcellulose. **Polymer International**, v.37, p.93-96, 1995.
- [6] HOSNY, W.M.; BASTA, A.H.; EL-SAIED, H. Metal chelates with some cellulose derivatives. Part V. Synthesis and characterization of some iron(II) complexes with cellulose ethers. **Polymer International**, v.42, p.157-162, 1997.
- [7] FRANCO, A.P.; MERCE, A.L.R. Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part I: Cu^{2+} , VO^{2+} and Mo^{6+} . **Reactive & Functional Polymers**, v.66, p.667-681, 2006.
- [8] SZORCSIK, A.; NAGY, L.; SCOPELLITI, M.; PELLERITO, L.; SIPOS, P. Characterization of complexes formed between $[\text{Me}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$ and carboxymethylcelluloses. **Carbohydrate Research**, v.341, p.2083-2089, 2006.
- [9] FRANCO, A.P.; RECIO, M.A.L.; SZPOGANICZ, B.; DELGADO, A.L.; FELCMAN, J.; MERCE, A.L.R. Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part II: Co^{2+} and Al^{3+} and remediation studies of wastewaters with Co^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , VO^{2+} and Mo^{6+} . **Hydrometallurgy**, v.87, p.178-189, 2007.
- [10] BASTA, A.H.; EL-SAIED, H. New approach for utilization of cellulose derivatives metal complexes in preparation of durable and permanent colored papers. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p.301-308, 2008.
- [11] CHEN, H.; FAN, M. Chitosan/Carboxymethylcellulose polyelectrolyte complex scaffolds for pulp cells regeneration. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v.22, p.475-491, 2007.
- [12] GYURCSIK, B.; NAGY, L. Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v.203, p.81-149, 2000.
- [13] NISHIO, T. Monte Carlo studies on potentiometric titration of (carboxymethyl)cellulose. **Biophysical Chemistry**, v.57, p.261-267, 1996.
- [14] CHANDRASEKARAN, R.; RADHA, A.; GIACOMETTI, A. Molecular modeling of substituted polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v.28, p.49-59, 1995.
- [15] LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- [16] BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I.; Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25°C-300°C, **Corrosion Science**, v.39, p.969-980, 1997.
- [17] POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. New York: National Association of Corrosion Engineers, 1966.
- [18] KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C.B.; SPENCER, P.J. **Materials thermochemistry**. Oxford: Pergamon Press, 1993.

- [19] DELL, R.M.; RAND, D.A.J. Understanding batteries. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.
- [20] PEARSON, R.G.; Acids and Bases, **Science**, v.151, p.172-177, 1966.
- [21] AYERS, P.W.; PARR, R.G.; PEARSON, R.G.; Elucidating the hard/soft acid/base principle: A perspective based on half-reactions, **The Journal of Chemical Physics**, v.124, p.1941071-1941078, 2006.
- [22] BOCKRIS, J.O'M.; REDDY, A.K.N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern electrochemistry 2A: Fundamentals of electrodicts**. New York: Plenum Publishers, 2000.
- [23] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [24] KORYTA, J.; DVOŘÁK, J.; KAVAN, L.; **Principles of electrochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- [25] BOCKRIS, J.O'M.; KHAN, S.U.M. **Surface electrochemistry: A molecular level approach**. New York: Plenum Publishers, 1993.
- [26] WOPSCHALL, R.H., SHAIN, I.; Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography, **Analytical Chemistry**, v.38, p.1514-1527, 1967.
- [27] ZANELLO, P. **Inorganic electrochemistry: Theory, practice and application**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2003.
- [28] NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v.36, p.706-723, 1964.
- [29] GRUJICIC, D., PESIC, B.; Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, **Electrochimica Acta**, v.47, p.2901-2912, 2002.
- [30] DÍAZ-ARISTA, P.; MEAS, Y.; ORTEGA, R.; TREJO, G. Electrochemical and AFM study of Zn electrodeposition in the presence of benzylideneacetone in a chloride-based acidic bath. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.35, p.217-227, 2005.
- [31] SOTO, A.B.; ARCE, E.M.; PALOMAR-PARDAVÉ, M.; GONZÁLEZ, I. Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v.41, p.2647-2655, 1996.
- [32] SCHARIFKER, B., HILLS, G.; Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochimica Acta**, v.28, p.879-889, 1983.
- [33] FISHTIK, I. Thermodynamic stability relations in redox systems. **Environmental Science & Technology**, v.40, p.1902-1910, 2006.
- [34] POURBAIX, M. **Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions**. London: Edward Arnold & Co, 1949.
- [35] ERIKSSON, G. An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria. **Analytica Chimica Acta**, v.112, p.375-383, 1979.
- [36] LIU, H., ZHANF, C.; Computation of multi-component E-pH predominance diagrams. **Calphad**, v.25, p.363-380, 2001.
- [37] van der WATERBEEMD, H.; CARTER, R.E.; GRASSY, G.; KUBINYI, H.; MARTIN, Y.C.; TUTE, M.S.; WILLETT, P. Glossary of terms used in computational drug design. **Pure & Applied Chemistry**, v.69, p.1137-1152, 1997.
- [38] JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1999.
- [39] LEACH, A.R. **Molecular modeling: Principles and applications**. Harlow: Pearson Education, 2001.
- [40] CRAMER, C.J. **Essentials of computational chemistry: Theories and models**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

- [41] ZAVALA, G. Atomic force microscopy, a tool for characterization, synthesis and chemical processes. **Colloid Polymer Science**, v.298, p.85-95, 2008.
- [42] CANESTRARO, C.D. **Influência de nanotubos de carbono em camadas ativas de dispositivos fotodetectores orgânicos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2004.
- [43] STEWART, J.J.P. **MOPAC2009: Molecular Orbital Package**, 2008.
- [44] PIRC, E.T.; ZIDAR, J.; BUKOVEC, P.; HODOŠČEK, M. Molecular modeling of cobalt(II) hyaluronate. **Carbohydrate Research**, v.340, p.2064-2069, 2005.
- [45] BAYRAKTAR, H.; AKAL, E.; SARPER, O.; VARNALI, T. Modeling glycosaminoglycans- hyaluronan, chondroitin, chondroitin sulfate A, chondroitin sulfate C and keratan sulfate. **Journal of Molecular Structure**, v.683, p.121-132, 2004.
- [46] STEWART, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, v.13, p.1173-1213, 2007.
- [47] MORGON, N.H.; COUTINHO, K.R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [48] WATERLOO MAPLE TM; **Maplesoft 6.0**, 2002.
- [49] PUIGDOMENECH, I.; **MEDUSA/HYDRA: Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms**, 2004.
- [50] COX, J.D., WANGMAN, D.D., MEDVEDEV, V.A.; **CODATA: Key values for thermodynamics**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
- [51] SILLÉN, L.G., MARTELL, A.E.; **Stability constants of metal-ion complexes**. New York: Hardcover, 1971.
- [52] MERCÊ, A.L.R., FRANCO, A.P., DELGADO, A.L., HERNANDEZ, R.B., RECIO, M.A.L., FELCMAN, J.; **Metal ions and biopolymers complexes for protecting and improving the environment**. New York: New Science Publishers, p.149-173, 2007.
- [53] GRENTHE, I., PUIGDOMENECH, I.; **Modelling in aquatic chemistry**, Paris: OECD, 1997.
- [54] PINHEIRO, J.P., MOTA, A.M., SIMÕES GONÇALVES, M.L.; Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II), **Analytica Chimica Acta**, v.284, p.525-537, 1994.
- [55] FRANCO, A.P.; **Utilização de biopolímeros para a separação de íons metálicos Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Mo^{6+} , contidos em águas residuais de indústrias de aço inoxidável**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2009.
- [56] GRUJICIC, D., PESIC, B.; Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions, **Electrochimica Acta**, v.51, p.2678-2691, 2006.
- [57] BROECKMANN, P., WILMS, M., ARENZ, M., SPÄNIG, A., WALDELT, K.; **Atomic Structure of Cu(111) Surfaces in Dilute Sulfuric Acid Solution**. Berlim: Springer, p.141-199, 2003.
- [58] UENO, T., YOKOTA, S., KITAOKA, T., WARIISHI, H.; Conformational changes in single carboxymethylcellulose chains on a highly oriented pyrolytic graphite surface under different salt conditions. **Carbohydrate Research**, v.342, p.954-960, 2007.
- [59] FUJIMOTO, J., PETRI, D.F.S.; Adsorption behavior of carboxymethylcellulose on amino-terminated surfaces. **Langmuir**, v.17, p.56-60, 2001.
- [60] HOOGENDAM, C.W.; de KEIZER, A.; COHEN STUART, M.A.; BIJSTERBOSCH, B.H.; BATELAAN, J.G.; van der HORST, P.M. Adsorption

mechanisms of carboxymethylcellulose on mineral surfaces. **Langmuir**, v.14, p.3825-3839, 1998.

[61] SOMASUNDARAN, P., WANG, J.V.; Adsorption and conformation of carboxymethylcellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.291, p.75-83, 2005.

[62] ONICIU, L., MURESAN, L.; Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.21, p.565-574, 1991.

[63] BERNARDES FILHO, R., ASSIS, O.B.G., PESSOA, J.D.C.; Relação entre parâmetros de rugosidade obtidos por microscopia de força atômica e por microscopia eletrônica de varredura, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.17, p.03-07, 1998.

[64] ARCHER, R.D.; **Inorganic and organometallic polymers**. New York: Wiley-Interscience, 2001.

[65] COHEN STUART, M.A., FOKKINK, R.G., van der HORST, P.M., LICHTENBELT, J.W.T.; The adsorption of hydrophobically modified carboxymethylcellulose on a hydrophobic solid: effects of pH and ionic strength, **Colloid Polymer Science**, v.276, p.335-341, 1998.

[66] MUKHAMEDOV, G.I.; KHAFIZOV, M.M.; AKHMEDOV, A.M.; ALIEV, A.E. Heat conductivity of interpolymer complexes of carboxymethylcellulose with nitrogen-containing polymers. **Polymer Science**, v.35, p.541-542, 1993.

[67] LOWENHEIM, F.A. **Modern electroplating**. New York: Wiley-Interscience, 1974.

ANEXO 1

Input e output da modelagem molecular

PM6 OPEN(2,2) TRIPLET GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER NOXYZ PRNT=2
 COMPPG T=3.00W FORCE THERMO
 NiL, ligante bidentado (Matriz-Z criada no Molden)

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0
C	1.549700	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0
C	1.543794	1	107.462761	1	0.000000	0	2	1
C	1.542918	1	109.252686	1	55.405804	1	3	2
C	1.538408	1	109.263672	1	-55.671227	1	4	3
O	1.431579	1	110.003006	1	59.358246	1	5	4
O	1.444450	1	108.820915	1	176.196671	1	2	3
C	1.441443	1	111.280754	1	65.781609	1	7	2
O	1.431712	1	110.700905	1	-125.361275	1	8	7
C	1.436943	1	110.741127	1	-118.481300	1	9	8
C	1.536913	1	111.815269	1	-64.404594	1	10	9
C	1.537993	1	106.811607	1	58.771503	1	11	10
C	1.542690	1	107.420288	1	4.986522	1	12	11
C	1.535982	1	110.818878	1	169.437958	1	10	9
O	1.425915	1	106.601707	1	-64.515114	1	14	10
C	1.432671	1	108.516022	1	-59.193066	1	15	14
C	1.517386	1	109.167900	1	176.122559	1	16	15
O	1.352278	1	118.465294	1	-142.610580	1	17	16
O	1.711880	1	137.149933	1	53.861946	1	18	17
C	1.220000	1	107.426788	1	80.018494	1	19	18
O	1.365671	1	119.678032	1	26.293602	1	20	19
Ni	1.886179	1	109.481316	1	5.842422	1	21	20
O	1.884593	1	90.000023	1	-125.172127	1	22	21
O	1.430000	1	109.981331	1	124.667389	1	12	11
O	1.429996	1	109.697929	1	179.713287	1	13	8
O	1.430000	1	109.553040	1	56.280415	1	3	2
O	1.430003	1	109.548859	1	64.249168	1	4	3
C	1.544297	1	111.419411	1	57.609535	1	1	2
O	1.431254	1	107.735794	1	-70.276016	1	28	1
C	1.439655	1	108.000038	1	-59.754608	1	29	28
O	1.882319	1	86.397125	1	68.790070	1	22	18
O	1.885864	1	89.394379	1	161.286896	1	22	18
O	1.874367	1	176.024948	1	173.832764	1	22	18
O	1.219999	1	120.767326	1	37.389355	1	17	16
H	1.050000	1	109.470947	1	-179.999985	1	31	22
H	1.049999	1	109.470978	1	-60.000599	1	31	22
H	1.050000	1	109.471024	1	179.999954	1	32	22
H	1.050000	1	109.471008	1	-60.000473	1	32	22
H	1.050000	1	109.470993	1	179.999954	1	23	22
H	1.049999	1	109.471016	1	-60.000549	1	23	22
H	1.050000	1	109.471031	1	179.999969	1	33	22
H	1.050000	1	109.470993	1	-60.000587	1	33	22
H	1.090000	1	109.187325	1	122.750061	1	8	9
H	1.090000	1	107.931091	1	52.133907	1	10	9
H	1.089999	1	110.132187	1	-60.813126	1	11	10
H	1.090006	1	110.132057	1	178.356049	1	11	10
H	1.089998	1	109.981667	1	-114.695007	1	12	11
H	1.090001	1	109.698067	1	-60.006489	1	13	8
H	1.089998	1	107.959579	1	-55.860325	1	2	7

H	1.089999	1	109.553101	1	-63.887016	1	3	2	7
H	1.090000	1	109.549469	1	-175.591965	1	4	3	2
H	1.089998	1	109.338127	1	-60.722927	1	5	4	3
H	1.089999	1	109.338226	1	179.439423	1	5	4	3
H	1.090003	1	107.596771	1	-60.597233	1	1	2	7
H	0.960000	1	109.471031	1	179.999985	1	26	3	2
H	0.959998	1	109.471016	1	179.999939	1	27	4	3
H	0.960000	1	109.471062	1	-179.999954	1	24	12	11
H	0.960004	1	109.470863	1	179.999969	1	25	13	8
H	1.089996	1	110.183884	1	175.933884	1	14	10	9
H	1.090000	1	110.184067	1	55.036034	1	14	10	9
H	1.090000	1	109.584686	1	56.238865	1	16	15	14
H	1.089999	1	109.584602	1	-63.993870	1	16	15	14
H	1.089996	1	109.922821	1	169.982132	1	28	1	2
H	1.090001	1	109.903847	1	49.455265	1	28	1	2
H	1.090000	1	108.935196	1	53.192390	1	30	29	28
H	1.090000	1	108.935043	1	-66.164749	1	30	29	28

SUMMARY OF PM6 CALCULATION

MOPAC2009 (Version: 9.211W)

Sat Oct 17 04:11:19 2009

No. of days left = 314

Empirical Formula: C16 H32 O17 Ni = 66 atoms

PM6 OPEN(2,2) TRIPLET GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER NOXYZ PRNT=2
COMPG T=3.00W

NiL, ligante bidentado (Matriz-Z criada no Molden)

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

HEAT OF FORMATION = -802.22590 KCAL = -3356.51315 KJ

ENTROPY = 235.9484 CAL/K/MOL

TOTAL ENERGY = -7843.47563 EV

STATE: 1 TRIPLET A

ELECTRONIC ENERGY = -78634.54495 EV

CORE-CORE REPULSION = 70791.06933 EV

GRADIENT NORM = 0.08501

DIPOLE = 4.41600 DEBYE

POINT GROUP: C1

NO. OF FILLED LEVELS = 103

AND NO. OF OPEN LEVELS = 2

CONFIGURATION INTERACTION WAS USED

IONIZATION POTENTIAL = 3.574566 EV

HOMO LUMO ENERGIES (EV) = -3.575 0.325

MOLECULAR WEIGHT = 555.129

COSMO AREA = 377.90 SQUARE ANGSTROMS

COSMO VOLUME = 545.15 CUBIC ANGSTROMS

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 53	H 47	9.38862
H 56	H 36	9.16288
H 65	H 62	8.29688

SCF CALCULATIONS = 470

COMPUTATION TIME = 7 HOURS 7 MINUTES AND 46.781 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

	C	0.00000000 +0	0.00000000 +0	0.00000000 +0			
0.0576	C	1.54444772 +1	0.00000000 +0	0.00000000 +0	1	0	0
0.0541	C	1.54951642 +1	111.7211545 +1	0.00000000 +0	2	1	0
0.0524	C	1.54512458 +1	114.1268915 +1	42.7221894 +1	3	2	1
0.0891	C	1.53549012 +1	112.6552146 +1	-39.7154209 +1	4	3	2
-0.0835	O	1.44026440 +1	110.7479280 +1	48.4199588 +1	5	4	3
-0.4611	O	1.43450535 +1	104.6263481 +1	153.9857865 +1	2	3	4
-0.5344	C	1.45343011 +1	118.7383458 +1	105.3434870 +1	7	2	3
0.3630	O	1.40596445 +1	103.2376682 +1	-119.1130265 +1	8	7	2
-0.4730	C	1.46574571 +1	113.4713836 +1	-70.7843121 +1	9	8	7
0.1347	C	1.52444802 +1	107.0367964 +1	-70.8470030 +1	10	9	8
-0.4284	C	1.53764771 +1	112.8106010 +1	56.9453099 +1	11	10	9
0.1741	C	1.54847489 +1	116.0354181 +1	-19.6993103 +1	12	11	10
-0.0245	C	1.53086372 +1	102.8362819 +1	168.3544923 +1	10	9	8
-0.0667	O	1.44399926 +1	110.6070390 +1	-89.8148390 +1	14	10	9
-0.4080	C	1.43138027 +1	116.6504044 +1	-91.0563732 +1	15	14	10
-0.1505	C	1.53094254 +1	110.6927333 +1	93.1072710 +1	16	15	14
0.6219	O	1.27349349 +1	120.0647486 +1	-69.9926287 +1	17	16	15
-0.5770	O	3.20819976 +1	154.9808751 +1	150.6375226 +1	18	17	16
-0.7148	C	1.24905198 +1	95.7684813 +1	-26.2406456 +1	19	18	17
0.6524	O	1.27730475 +1	123.5626148 +1	31.6250932 +1	20	19	18
-0.5963	Ni	1.99321277 +1	113.6657381 +1	-1.0368318 +1	21	20	19
0.7881	O	2.11639322 +1	72.5319079 +1	-159.1379026 +1	22	21	20
-0.5563	O	1.42485705 +1	110.3470439 +1	104.7613015 +1	12	11	10
-0.5818	O	1.44018648 +1	102.5574255 +1	116.1470074 +1	13	8	9
-0.5568	O	1.44126679 +1	108.2067912 +1	37.1093455 +1	3	2	7
-0.5841	O	1.42719509 +1	108.3370311 +1	83.2798077 +1	4	3	2
-0.5371	C	1.53376889 +1	114.9673568 +1	79.1297458 +1	1	2	7
-0.0366							

H	1.10027365	+1	112.8620240	+1	144.9686382	+1	14	10	9
0.1316									
H	1.11354476	+1	110.6089498	+1	21.2162613	+1	14	10	9
0.1743									
H	1.10230259	+1	112.3088659	+1	-31.7235193	+1	16	15	14
0.1477									
H	1.11157830	+1	102.1064210	+1	-149.5638293	+1	16	15	14
0.1807									
H	1.10532911	+1	110.3592827	+1	158.9591257	+1	28	1	2
0.1416									
H	1.10769103	+1	112.5884158	+1	36.4102988	+1	28	1	2
0.1543									
H	1.10186503	+1	111.8778974	+1	-31.7488555	+1	30	29	28
0.1474									
H	1.11187316	+1	101.7516563	+1	-149.2097279	+1	30	29	28
0.1807									

PM6 CHARGE=+1 OPEN(2,2) TRIPLET GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER
 NOXYZ PRNT=2 COMPG T=3.00W FORCE THERMO
 NiL, ligante monodentado (Matriz-Z criada no Molden)

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.537544	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.532938	1	109.999947	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.531609	1	109.714462	1	51.893726	1	3	2	1
C	1.531395	1	111.363724	1	-50.174797	1	4	3	2
O	1.410566	1	110.676941	1	54.067951	1	5	4	3
O	1.414307	1	110.561020	1	170.811386	1	2	3	4
C	1.410839	1	115.456680	1	99.464600	1	7	2	3
O	1.404649	1	101.391006	1	-74.053085	1	8	7	2
C	1.411410	1	114.605621	1	-175.280762	1	9	8	7
C	1.537900	1	111.577728	1	55.673958	1	10	9	8
C	1.532116	1	112.457428	1	-50.074398	1	11	10	9
C	1.528549	1	109.000351	1	50.021183	1	12	11	10
C	1.539514	1	112.357323	1	-76.531273	1	10	9	8
O	1.410821	1	110.986504	1	80.106735	1	14	10	9
C	1.410835	1	113.746338	1	167.571747	1	15	14	10
C	1.518917	1	113.536522	1	73.374809	1	16	15	14
O	1.352513	1	118.920181	1	22.328003	1	17	16	15
Ni	1.788652	1	125.103409	1	-177.883499	1	18	17	16
O	1.829359	1	85.261734	1	88.498520	1	19	18	17
O	1.405035	1	109.394066	1	169.325745	1	12	11	10
O	1.404576	1	108.785591	1	178.302170	1	13	8	9
O	1.405216	1	109.065254	1	52.257252	1	3	2	7
O	1.405477	1	108.960884	1	69.624725	1	4	3	2
C	1.536510	1	112.416039	1	61.235401	1	1	2	7
O	1.409938	1	108.573250	1	52.407795	1	25	1	2
C	1.408538	1	113.454659	1	-179.802948	1	26	25	1
C	1.512696	1	108.774170	1	177.806885	1	27	26	25
O	1.332060	1	110.722000	1	-63.485657	1	28	27	26
O	1.208654	1	119.658760	1	-159.973404	1	17	16	15
O	1.206326	1	126.455032	1	118.309792	1	28	27	26
O	1.830842	1	83.814697	1	-179.773636	1	19	18	17
O	1.828110	1	88.124130	1	-90.236145	1	19	18	17
O	1.832191	1	168.664963	1	157.177383	1	19	18	17
O	1.829610	1	105.645309	1	-3.655372	1	19	18	17
H	1.115418	1	111.786888	1	66.133926	1	8	9	10
H	1.117716	1	102.845230	1	170.460388	1	10	9	8
H	1.115926	1	110.355095	1	-173.964996	1	11	10	9
H	1.116837	1	108.440651	1	69.282112	1	11	10	9
H	1.114335	1	111.450020	1	-73.249748	1	12	11	10

H	1.115652	1	111.115982	1	-63.917461	1	13	8	9
H	1.113695	1	110.243500	1	-21.494505	1	2	7	8
H	1.115248	1	112.543579	1	-65.813858	1	3	2	7
H	1.116303	1	110.718491	1	-173.991058	1	4	3	2
H	1.115837	1	112.151230	1	-67.627670	1	5	4	3
H	1.114081	1	110.864532	1	172.009918	1	5	4	3
H	1.117047	1	110.956314	1	-59.514793	1	1	2	7
H	0.942021	1	107.025734	1	-65.735336	1	23	3	2
H	0.942296	1	107.276207	1	174.121567	1	24	4	3
H	0.942700	1	106.597397	1	178.335556	1	21	12	11
H	0.942016	1	107.165710	1	66.996712	1	22	13	8
H	1.115592	1	108.338707	1	-160.806198	1	14	10	9
H	1.115481	1	110.746017	1	-40.711647	1	14	10	9
H	1.113359	1	105.314201	1	-169.270599	1	16	15	14
H	1.115185	1	110.004356	1	-53.130421	1	16	15	14
H	1.116043	1	110.487015	1	171.855438	1	25	1	2
H	1.115677	1	110.236069	1	-66.382317	1	25	1	2
H	1.114947	1	108.681580	1	-62.732319	1	27	26	25
H	1.115702	1	109.557770	1	58.080776	1	27	26	25
H	0.972218	1	106.488396	1	178.571838	1	29	28	27
H	0.941180	1	103.657166	1	-167.633972	1	32	19	18
H	0.942120	1	102.915421	1	-60.746597	1	32	19	18
H	0.941570	1	103.091194	1	151.076477	1	20	19	18
H	0.941548	1	103.595055	1	-100.731316	1	20	19	18
H	0.941596	1	103.922485	1	149.381485	1	33	19	18
H	0.942205	1	103.404633	1	-102.198639	1	33	19	18
H	0.941803	1	103.353249	1	108.124771	1	34	19	18
H	0.941927	1	103.035744	1	-144.426193	1	34	19	18
H	0.942694	1	102.972839	1	-54.859764	1	35	19	18
H	0.941524	1	103.661324	1	50.774525	1	35	19	18

SUMMARY OF PM6 CALCULATION

MOPAC2009 (Version: 9.211W)

Sun Oct 18 15:21:12 2009

No. of days left = 312

Empirical Formula: C16 H35 O18 Ni = 70 atoms

PM6 CHARGE=+1 OPEN(2,2) TRIPLET GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER

NOXYZ PRNT=2 COMPG T=3.00W

NiL, ligante monodentado (Matriz-Z criada no Molden)

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).

SCF FIELD WAS ACHIEVED

HEAT OF FORMATION = -719.14239 KCAL = -3008.89178 KJ

ENTROPY = 249.2379 CAL/K/MOL

TOTAL ENERGY = -8170.10167 EV

STATE: 1 TRIPLET A

ELECTRONIC ENERGY = -82518.55694 EV

CORE-CORE REPULSION = 74348.45527 EV

GRADIENT NORM = 0.09539

DIPOLE = 11.71172 DEBYE

POINT GROUP: C1

NO. OF FILLED LEVELS = 107

AND NO. OF OPEN LEVELS = 2

CONFIGURATION INTERACTION WAS USED

CHARGE ON SYSTEM = 1

IONIZATION POTENTIAL = 7.377354 EV

HOMO LUMO ENERGIES (EV) = -7.377 3.448

MOLECULAR WEIGHT = 574.152
COSMO AREA = 402.47 SQUARE ANGSTROMS
COSMO VOLUME = 569.56 CUBIC ANGSTROMS

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom		Atom		Distance
H	50	H	46	10.03073
H	70	H	56	9.28338
H	37	H	65	7.90460

SCF CALCULATIONS = 149
COMPUTATION TIME = 2 HOURS 40 MINUTES AND 7.938 SECONDS
FINAL GEOMETRY OBTAINED CHARGE

```
PM6 CHARGE=+1 OPEN(2,2) TRIPLET GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER
NOXYZ PRNT=2 COMPG T=3.00W FORCE THERMO
NiL, ligante monodentado (Matriz-Z criada no Molden)
```

C	0.00000000 +0	0.00000000 +0	0.00000000 +0			
0.1086 C	1.54638559 +1	0.00000000 +0	0.00000000 +0	1	0	0
0.0305 C	1.54968875 +1	114.2164079 +1	0.00000000 +0	2	1	0
0.0614 C	1.54616681 +1	110.8381725 +1	41.7834526 +1	3	2	1
0.0966 C	1.53344461 +1	108.9560743 +1	-54.1542432 +1	4	3	2
-0.0791 O	1.44388337 +1	106.2139503 +1	65.7192599 +1	5	4	3
-0.4392 O	1.44801760 +1	108.2090696 +1	154.9265550 +1	2	3	4
-0.4650 C	1.42701349 +1	116.1166815 +1	79.5328538 +1	7	2	3
0.3344 O	1.44990879 +1	101.8736079 +1	-76.8478859 +1	8	7	2
-0.5401 C	1.43813725 +1	117.3863260 +1	-162.0076478 +1	9	8	7
0.1976 C	1.52452465 +1	111.9309243 +1	50.7907078 +1	10	9	8
-0.4084 C	1.52925083 +1	112.1625906 +1	-52.0504993 +1	11	10	9
0.1954 C	1.54950272 +1	110.4231350 +1	53.7435128 +1	12	11	10
-0.0032 C	1.54245001 +1	109.6592758 +1	-77.3262335 +1	10	9	8
-0.1078 O	1.45501515 +1	106.0782130 +1	62.2141468 +1	14	10	9
-0.4075 C	1.42699755 +1	114.3853162 +1	-170.7794468 +1	15	14	10
-0.1405 C	1.52901423 +1	109.9525430 +1	78.0884021 +1	16	15	14
0.6274 O	1.28924389 +1	119.7918369 +1	72.8891344 +1	17	16	15
-0.6272 Ni	2.02004278 +1	95.9585587 +1	-178.7446121 +1	18	17	16
0.8280 O	2.08786873 +1	105.7234160 +1	54.4916014 +1	19	18	17
-0.4994 O	1.42932572 +1	104.4728981 +1	170.7809371 +1	12	11	10
-0.5477						

H	1.10465039	+1	111.7131118	+1	-179.7002869	+1	14	10	9
0.1459									
H	1.10298810	+1	110.9946988	+1	-56.4702095	+1	14	10	9
0.1328									
H	1.11143713	+1	102.5816202	+1	-163.1856826	+1	16	15	14
0.1875									
H	1.10696732	+1	111.7932015	+1	-45.7611242	+1	16	15	14
0.1699									
H	1.10811291	+1	111.1103434	+1	173.4778900	+1	25	1	2
0.1617									
H	1.10249510	+1	111.1008018	+1	-61.9464601	+1	25	1	2
0.1431									
H	1.11550061	+1	104.2727024	+1	-134.3453930	+1	27	26	25
0.1946									
H	1.10690528	+1	113.9979051	+1	-15.4663770	+1	27	26	25
0.1760									
H	1.03648888	+1	114.0770046	+1	179.1115258	+1	29	28	27
0.3759									
H	1.02087178	+1	111.5203283	+1	-115.1299519	+1	32	19	18
0.3517									
H	0.99954834	+1	111.1908438	+1	-2.1081245	+1	32	19	18
0.3191									
H	0.98652835	+1	110.3558059	+1	-166.6206426	+1	20	19	18
0.3190									
H	0.99872135	+1	105.5553457	+1	-55.0775690	+1	20	19	18
0.3359									
H	0.98954887	+1	113.7055111	+1	-117.8181032	+1	33	19	18
0.3287									
H	1.01441128	+1	106.5013251	+1	-7.8484498	+1	33	19	18
0.3499									
H	0.97724316	+1	114.6741687	+1	-128.1928035	+1	34	19	35
0.3189									
H	0.98917457	+1	108.8876912	+1	-11.4353293	+1	34	19	35
0.3321									
H	0.98466342	+1	109.0610562	+1	-57.2575374	+1	35	19	18
0.3245									
H	0.99786872	+1	105.9459796	+1	54.6666892	+1	35	19	18
0.3418									

PM6 CHARGE=-2 OPEN(2,2) TRIPLET GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER
NOXYZ PRNT=2 COMPG T=3.00W FORCE THERMO
NiL2, ligante bidentado (Matriz-Z criada no Molden)

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.542768	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.537472	1	109.832001	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.535477	1	108.598801	1	55.543308	1	3	2	1
C	1.538326	1	108.214638	1	-56.743683	1	4	3	2
O	1.431852	1	109.763451	1	61.255909	1	5	4	3
O	1.431170	1	107.999886	1	177.986526	1	2	3	4
C	1.431745	1	110.115158	1	-56.888351	1	7	2	3
O	1.437580	1	111.134605	1	-92.459122	1	8	7	2
C	1.434085	1	108.887222	1	-101.452072	1	9	8	7
C	1.541659	1	109.588272	1	-72.478165	1	10	9	8
C	1.533558	1	108.127312	1	52.670734	1	11	10	9
C	1.533342	1	106.166977	1	14.854239	1	12	11	10
C	1.537605	1	112.241798	1	167.899948	1	10	9	8
O	1.431812	1	107.354370	1	-179.294556	1	14	10	9
C	1.429396	1	110.724152	1	-179.860382	1	15	14	10
C	1.517474	1	108.847641	1	-53.016708	1	16	15	14
O	1.356688	1	118.108574	1	58.710403	1	17	16	15

Ni	1.879592	1	110.419792	1	-173.535797	1	18	17	16
O	1.879899	1	81.575211	1	151.252502	1	19	18	17
C	1.358112	1	110.463921	1	-170.063675	1	20	19	18
O	1.220003	1	120.298775	1	18.178413	1	21	20	19
O	1.430001	1	110.290787	1	134.335556	1	12	11	10
O	1.430001	1	109.607056	1	169.911270	1	13	8	9
O	1.430003	1	109.688980	1	58.121159	1	3	2	7
O	1.429999	1	109.755257	1	63.045086	1	4	3	2
C	1.539054	1	109.118439	1	65.064529	1	1	2	7
O	1.430592	1	108.199799	1	170.470901	1	27	1	2
C	1.432307	1	110.470490	1	-161.310532	1	28	27	1
O	1.879552	1	92.020576	1	58.211464	1	19	18	17
O	1.890000	1	99.380493	1	-151.933975	1	30	19	18
C	1.220001	1	111.612312	1	-31.298222	1	31	30	19
O	1.358296	1	120.335419	1	15.100653	1	32	31	30
O	1.880559	1	91.314102	1	-65.000847	1	19	30	31
O	1.880531	1	169.285461	1	39.388702	1	19	30	31
C	1.357349	1	109.741470	1	-139.452271	1	35	19	30
O	1.219996	1	120.281502	1	7.915626	1	36	35	19
C	1.519011	1	120.334877	1	-164.899338	1	32	31	30
O	1.430178	1	110.055496	1	-110.487755	1	38	32	31
C	1.432027	1	111.817764	1	-58.267220	1	39	38	32
C	1.537849	1	106.428230	1	-176.448334	1	40	39	38
O	1.432998	1	112.133385	1	179.366501	1	41	40	39
C	1.438260	1	109.203590	1	169.709564	1	42	41	40
C	1.541926	1	110.499847	1	16.951399	1	43	42	41
C	1.533227	1	109.224884	1	50.106686	1	44	43	42
C	1.534014	1	106.462486	1	-64.294426	1	45	44	43
O	1.431244	1	110.942902	1	-102.806946	1	43	42	41
C	1.429489	1	110.211655	1	-86.592804	1	47	43	42
C	1.538064	1	108.275322	1	-58.131371	1	48	47	43
C	1.536038	1	108.619423	1	178.575607	1	49	48	47
C	1.538233	1	107.999573	1	-56.728058	1	50	49	48
O	1.431069	1	110.006287	1	60.615044	1	51	50	49
C	1.433652	1	111.496338	1	-64.572685	1	52	51	50
O	1.429998	1	110.218216	1	132.589691	1	45	46	41
O	1.429998	1	109.563454	1	170.012360	1	44	43	42
O	1.430001	1	109.683876	1	58.706749	1	49	48	47
O	1.429995	1	109.926018	1	63.075207	1	50	49	48
C	1.540654	1	109.382286	1	64.085190	1	53	48	47
O	1.431741	1	108.306824	1	170.097931	1	58	53	48
C	1.432313	1	110.363022	1	-162.906723	1	59	58	53
O	1.220001	1	120.945724	1	-121.289795	1	17	16	15
H	1.050001	1	109.471000	1	179.999954	1	30	19	34
H	1.050002	1	109.471000	1	180.000000	1	30	62	19
H	1.049995	1	109.471000	1	179.999954	1	34	19	30
H	1.050002	1	109.471000	1	-60.000248	1	34	19	30
H	1.089998	1	107.285240	1	137.211761	1	43	42	41
H	1.089998	1	106.962082	1	50.044117	1	41	42	43
H	1.090003	1	109.662331	1	-66.396446	1	46	41	42
H	1.090005	1	109.662102	1	173.368240	1	46	41	42
H	1.089997	1	110.218575	1	-106.467911	1	45	46	41
H	1.090005	1	109.563606	1	-69.798607	1	44	43	42
H	1.090002	1	108.828110	1	-178.790222	1	48	47	43
H	1.089997	1	109.683960	1	-61.555862	1	49	48	47
H	1.089997	1	109.781639	1	-176.447495	1	50	49	48
H	1.090001	1	109.399353	1	-59.519176	1	51	50	49
H	1.090001	1	109.252304	1	-179.342239	1	51	50	49
H	1.090002	1	109.093964	1	-57.103096	1	53	48	47
H	0.960004	1	109.471000	1	-179.999695	1	56	49	48
H	0.960009	1	109.471000	1	179.999847	1	57	50	49

H	0.960005	1	109.471000	1	-179.999786	1	54	45	46
H	0.960004	1	109.471000	1	179.999832	1	55	44	43
H	1.090001	1	110.226868	1	59.843315	1	40	41	42
H	1.090000	1	110.226921	1	-61.110477	1	40	41	42
H	1.089997	1	109.325035	1	-178.356689	1	38	39	40
H	1.090002	1	109.324921	1	61.821415	1	38	39	40
H	1.089999	1	109.761848	1	50.277428	1	58	53	48
H	1.090007	1	109.761665	1	-70.082138	1	58	53	48
H	1.090005	1	109.244385	1	165.094360	1	60	59	58
H	1.090003	1	109.244148	1	45.369892	1	60	59	58
H	1.090001	1	107.501480	1	138.647385	1	8	9	10
H	1.089999	1	106.947639	1	48.582294	1	10	9	8
H	1.090007	1	109.805992	1	-67.121109	1	11	10	9
H	1.089998	1	109.806419	1	172.463242	1	11	10	9
H	1.090001	1	110.290977	1	-104.626877	1	12	11	10
H	1.090002	1	109.606743	1	-69.922348	1	13	8	9
H	1.089998	1	108.867012	1	-177.591125	1	2	7	8
H	1.089995	1	109.689331	1	-62.147850	1	3	2	7
H	1.090003	1	109.813705	1	-176.566238	1	4	3	2
H	1.089999	1	109.307343	1	-58.822235	1	5	4	3
H	1.089998	1	109.409302	1	-178.602921	1	5	4	3
H	1.090001	1	108.853905	1	-56.501385	1	1	2	7
H	0.959999	1	109.471000	1	-179.999878	1	25	3	2
H	0.959999	1	109.471000	1	-179.999985	1	26	4	3
H	0.960000	1	109.471000	1	179.999649	1	23	12	11
H	0.959996	1	109.471000	1	-179.999893	1	24	13	8
H	1.090005	1	109.997986	1	61.034771	1	14	10	9
H	1.089999	1	109.997742	1	-59.623348	1	14	10	9
H	1.089998	1	109.627197	1	-172.921036	1	16	15	14
H	1.090002	1	109.626686	1	66.887627	1	16	15	14
H	1.089999	1	109.788216	1	50.667362	1	27	1	2
H	1.090001	1	109.788177	1	-69.725540	1	27	1	2
H	1.089999	1	109.188911	1	170.730469	1	29	28	27
H	1.090003	1	109.188797	1	51.072498	1	29	28	27

SUMMARY OF PM6 CALCULATION

MOPAC2009 (Version: 8.311M)

Tue Nov 3 20:00:26 2009

Empirical Formula: C32 H52 O28 Ni = 113 atoms

PM6 CHARGE=-2 OPEN(2,2) TRIPLET GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER

NOXYZ PRNT=2 COMPG T=3.00W

NiL2, ligante bidentado (Matriz-Z criada no Molden)

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).

SCF FIELD WAS ACHIEVED

HEAT OF FORMATION = -1343.56982 KCAL = -5621.49612 KJ

ENTROPY = 358.7053 CAL/K/MOL

TOTAL ENERGY = -13285.67948 EV

STATE: 1 TRIPLET A

ELECTRONIC ENERGY = -172384.00221 EV

CORE-CORE REPULSION = 159098.32273 EV

GRADIENT NORM = 0.08534

DIPOLE = 6.09816 DEBYE

POINT GROUP: C1

NO. OF FILLED LEVELS = 179

AND NO. OF OPEN LEVELS = 2

CONFIGURATION INTERACTION WAS USED

CHARGE ON SYSTEM = -2
 IONIZATION POTENTIAL = -2.372100 EV
 HOMO LUMO ENERGIES (EV) = 2.372 4.795
 MOLECULAR WEIGHT = 943.456

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 74	H 100	19.70518
H 108	H 84	9.39450
H 113	H 104	8.58342

SCF CALCULATIONS = 573

COMPUTATION TIME = 4 DAYS 7 HOURS 18 MINUTES AND 21.931 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

PM6 CHARGE=-2 OPEN(2,2) TRIPLET GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER

NOXYZ PRNT=2 COMPG T=3.00W FORCE THERMO

NiL2, ligante bidentado (Matriz-Z criada no Molden)

C	0.00000000 +0	0.00000000 +0	0.00000000 +0			
0.0736						
C	1.53370526 +1	0.00000000 +0	0.00000000 +0	1	0	0
0.0352						
C	1.54951390 +1	114.6872760 +1	0.00000000 +0	2	1	0
0.0618						
C	1.55056848 +1	115.3271537 +1	-34.7596189 +1	3	2	1
0.0711						
C	1.53317187 +1	111.8326249 +1	-4.2785166 +1	4	3	2
-0.0823						
O	1.43079079 +1	108.3560520 +1	53.2261994 +1	5	4	3
-0.4863						
O	1.43973231 +1	106.5191113 +1	96.4991405 +1	2	3	4
-0.5219						
C	1.43408302 +1	123.8293240 +1	-100.4328214 +1	7	2	3
0.3599						
O	1.40387201 +1	110.6174829 +1	-66.8641234 +1	8	7	2
-0.5227						
C	1.47553583 +1	116.9068660 +1	-61.6305492 +1	9	8	7
0.1714						
C	1.53001854 +1	111.0972631 +1	-53.6674908 +1	10	9	8
-0.4485						
C	1.52018706 +1	112.5843749 +1	0.0493419 +1	11	10	9
0.1684						
C	1.54664659 +1	111.0253172 +1	50.2645051 +1	12	11	10
0.0010						
C	1.54191610 +1	101.0096572 +1	-177.1807818 +1	10	9	8
-0.0626						
O	1.44130902 +1	111.9198872 +1	122.0686061 +1	14	10	9
-0.4468						
C	1.44379685 +1	115.3402822 +1	97.6611248 +1	15	14	10
-0.1699						
C	1.54980904 +1	113.3247742 +1	-50.5152629 +1	16	15	14
0.6400						
O	1.25873752 +1	114.1923892 +1	82.5891237 +1	17	16	15
-0.5417						
Ni	2.02217385 +1	123.5495459 +1	-177.6485748 +1	18	17	16
0.8094						
O	2.03630754 +1	78.3705695 +1	164.6542821 +1	19	18	17
-0.5091						
C	1.25087953 +1	123.2768168 +1	-92.6304179 +1	20	19	18
0.6438						

H	1.10671434	+1	101.1942178	+1	177.5732876	+1	29	28	27
0.1639									
H	1.10003411	+1	109.8848599	+1	61.2167637	+1	29	28	27
0.1240									

PM6 OPEN(2,2) TRIPLET GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER NOXYZ PRNT=2
 COMPG T=3.00W LET DDMIN=0.1 FORCE THERMO
 NiL2, ligante monodentado (Matriz-Z criada no Molden)

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.538970	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.534298	1	110.381645	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.529832	1	109.956093	1	51.791870	1	3	2	1
C	1.530715	1	110.965836	1	-50.287262	1	4	3	2
O	1.409334	1	110.632843	1	54.347641	1	5	4	3
O	1.414999	1	107.253174	1	171.714127	1	2	3	4
C	1.408742	1	114.767715	1	134.201065	1	7	2	3
O	1.407241	1	101.302963	1	-75.672493	1	8	7	2
C	1.413227	1	114.095276	1	-177.879135	1	9	8	7
C	1.537842	1	111.529701	1	55.674496	1	10	9	8
C	1.532325	1	112.792351	1	-49.033520	1	11	10	9
C	1.528537	1	109.012886	1	49.443634	1	12	11	10
C	1.538586	1	111.713959	1	-75.995842	1	10	9	8
O	1.408449	1	110.405746	1	76.870453	1	14	10	9
C	1.409154	1	113.770020	1	-175.514069	1	15	14	10
C	1.513489	1	109.321945	1	178.964340	1	16	15	14
O	1.332236	1	110.724289	1	-53.587475	1	17	16	15
O	1.404986	1	109.299568	1	168.796967	1	12	11	10
O	1.404453	1	108.872940	1	-179.851364	1	13	8	9
O	1.405723	1	109.168861	1	52.919449	1	3	2	7
O	1.405497	1	108.696548	1	69.524338	1	4	3	2
C	1.536796	1	112.710602	1	66.144875	1	1	2	7
O	1.412153	1	111.517517	1	170.152786	1	23	1	2
C	1.410202	1	114.479042	1	79.838737	1	24	23	1
C	1.519511	1	110.393875	1	-179.308456	1	25	24	23
O	1.355530	1	117.965279	1	-154.527359	1	26	25	24
Ni	1.789822	1	124.799461	1	-176.057312	1	27	26	25
O	1.789261	1	169.587906	1	-167.553406	1	28	27	26
C	1.355018	1	125.329781	1	-170.248596	1	29	28	27
O	1.209364	1	121.032532	1	10.289890	1	30	29	28
O	1.831234	1	84.031662	1	-125.606354	1	28	29	30
O	1.830619	1	87.786423	1	146.534607	1	28	29	30
O	1.828289	1	86.159386	1	58.956837	1	28	29	30
O	1.827400	1	100.696228	1	-39.341553	1	28	29	30
C	1.518794	1	118.012337	1	-168.739975	1	30	29	28
O	1.408713	1	108.310837	1	1.032357	1	36	30	29
C	1.409095	1	114.545761	1	163.611908	1	37	36	30
C	1.538873	1	108.108269	1	-171.821228	1	38	37	36
C	1.537540	1	111.873901	1	46.292873	1	39	38	37
C	1.531211	1	110.698944	1	-179.362152	1	40	39	38
C	1.531455	1	109.023964	1	52.471066	1	41	40	39
C	1.532707	1	111.752586	1	-49.223934	1	42	41	40
O	1.411597	1	111.260628	1	53.057438	1	43	42	41
O	1.412805	1	111.904854	1	172.840881	1	40	41	42
C	1.408653	1	114.805511	1	75.382309	1	45	40	41
O	1.406167	1	100.443794	1	-98.215462	1	46	45	40
C	1.413325	1	114.207253	1	-176.863663	1	47	46	45
C	1.538213	1	112.125412	1	53.729786	1	48	47	46
C	1.532420	1	113.168762	1	-47.482437	1	49	48	47
C	1.527726	1	108.640701	1	49.165318	1	50	49	48
C	1.537886	1	111.619713	1	-78.471008	1	48	47	46

O	1.409488	1	110.760689	1	76.581482	1	52	48	47
C	1.410326	1	113.562828	1	-174.272232	1	53	52	48
C	1.514535	1	112.383583	1	70.394020	1	54	53	52
O	1.331494	1	110.916306	1	51.035831	1	55	54	53
O	1.404744	1	109.307236	1	168.448456	1	50	49	48
O	1.403908	1	109.351425	1	-177.933365	1	51	46	47
O	1.404591	1	109.249008	1	54.248665	1	41	40	45
O	1.406237	1	108.609535	1	70.808174	1	42	41	40
O	1.206685	1	126.390503	1	-133.500977	1	55	54	53
O	1.206801	1	126.620880	1	131.526566	1	17	16	15
O	1.210055	1	121.305389	1	24.383650	1	26	25	24
H	0.941892	1	103.443222	1	-155.628784	1	32	28	33
H	0.942076	1	103.760788	1	-47.126831	1	32	28	33
H	0.941692	1	103.635056	1	-153.330963	1	33	28	32
H	0.942338	1	103.450577	1	-44.814949	1	33	28	32
H	0.940411	1	104.141922	1	143.064102	1	34	28	32
H	0.941877	1	103.603149	1	-109.496414	1	34	28	32
H	0.940805	1	104.232933	1	77.047020	1	35	28	32
H	0.941892	1	103.914085	1	-175.032776	1	35	28	32
H	1.113078	1	111.142563	1	64.526192	1	46	47	48
H	1.117280	1	103.082787	1	168.899124	1	48	47	46
H	1.115425	1	110.249489	1	-171.677536	1	49	48	47
H	1.116299	1	108.234291	1	71.860382	1	49	48	47
H	1.115205	1	111.628937	1	-73.753876	1	50	49	48
H	1.115543	1	110.988495	1	-60.588490	1	51	46	47
H	1.116240	1	108.958527	1	-45.851036	1	40	45	46
H	1.115479	1	112.567223	1	-64.045891	1	41	40	45
H	1.116374	1	110.619736	1	-173.302002	1	42	41	40
H	1.115283	1	111.988449	1	-68.782455	1	43	42	41
H	1.114319	1	110.681534	1	170.958817	1	43	42	41
H	1.117158	1	111.394539	1	-63.105888	1	39	40	45
H	0.941843	1	107.231880	1	-66.398170	1	59	41	40
H	0.941849	1	107.147980	1	171.946136	1	60	42	41
H	0.942071	1	107.346519	1	-173.735687	1	57	50	49
H	0.940938	1	108.467064	1	-64.185165	1	58	51	46
H	1.115585	1	109.757996	1	-164.800842	1	52	48	47
H	1.115167	1	109.668167	1	-44.332542	1	52	48	47
H	1.113687	1	106.214828	1	-170.561356	1	54	53	52
H	1.114953	1	109.419670	1	-54.208511	1	54	53	52
H	0.971758	1	106.915665	1	177.540314	1	56	55	54
H	1.115318	1	111.829056	1	166.049805	1	38	39	40
H	1.115580	1	109.237556	1	-71.959190	1	38	39	40
H	1.114491	1	108.316528	1	-76.308708	1	36	37	38
H	1.114903	1	110.087845	1	45.715031	1	36	37	38
H	1.112507	1	111.610985	1	64.431412	1	8	9	10
H	1.117244	1	103.242744	1	170.893677	1	10	9	8
H	1.115524	1	110.236382	1	-173.003723	1	11	10	9
H	1.116374	1	108.342201	1	70.356453	1	11	10	9
H	1.114944	1	111.490974	1	-73.731499	1	12	11	10
H	1.116090	1	111.250214	1	-61.834553	1	13	8	9
H	1.117094	1	110.773308	1	16.310167	1	2	7	8
H	1.116690	1	111.131592	1	-64.240990	1	3	2	7
H	1.116268	1	110.879318	1	-174.142609	1	4	3	2
H	1.115313	1	112.332047	1	-67.374458	1	5	4	3
H	1.114304	1	110.733208	1	171.906754	1	5	4	3
H	1.115425	1	109.902214	1	-56.348518	1	1	2	7
H	0.941883	1	107.365692	1	-164.108719	1	21	3	2
H	0.941853	1	107.691566	1	176.431244	1	22	4	3
H	0.942238	1	106.756653	1	177.275604	1	19	12	11
H	0.942324	1	106.853477	1	69.343063	1	20	13	8
H	1.115606	1	109.914474	1	-164.593781	1	14	10	9

0.0352

PM6 GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER NOXYZ PRNT=2 COMPGF FORCE THERMO
H2CMC (Matriz-Z criada no Molden)

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0
C	1.551057	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0
C	1.556830	1	111.442436	1	0.000000	0	2	1
C	1.550897	1	109.594307	1	50.369629	1	3	2
C	1.545529	1	108.597847	1	-54.538521	1	4	3
O	1.411090	1	112.594833	1	58.181377	1	5	4
O	1.427884	1	106.590973	1	-72.457939	1	2	3
C	1.411819	1	114.999550	1	-172.950897	1	7	2
O	1.408865	1	93.903976	1	-151.906403	1	8	7
C	1.431762	1	113.339417	1	-174.862671	1	9	8
C	1.533602	1	111.494278	1	58.110065	1	10	9
C	1.533792	1	111.596519	1	-55.522888	1	11	10
C	1.554331	1	108.870903	1	53.158337	1	12	11
C	1.542997	1	104.847618	1	179.080170	1	10	9
O	1.425708	1	106.166832	1	157.687531	1	14	10
C	1.404662	1	114.947479	1	179.631714	1	15	14
C	1.526628	1	112.604836	1	83.199211	1	16	15
O	1.352770	1	115.516663	1	-83.391953	1	17	16
O	1.412879	1	107.422768	1	-69.801361	1	12	11
O	1.411626	1	112.424232	1	174.700912	1	13	8
O	1.401557	1	111.780663	1	54.904816	1	3	2
O	1.412321	1	107.416008	1	-173.793045	1	4	3
C	1.545190	1	110.969109	1	-161.750824	1	1	2
O	1.424964	1	106.137283	1	82.277466	1	23	1
C	1.403546	1	114.585205	1	-166.597977	1	24	23
C	1.522812	1	114.941811	1	78.249886	1	25	24
O	1.351070	1	117.394997	1	20.518139	1	26	25
O	1.215334	1	128.347137	1	98.272118	1	17	16
O	1.217678	1	126.785194	1	-160.821198	1	26	25
H	0.952324	1	110.296959	1	179.226852	1	18	17
H	0.953037	1	109.819405	1	178.644562	1	27	26
H	1.124843	1	112.026314	1	68.610939	1	8	9
H	1.118875	1	108.235458	1	-62.883038	1	10	9
H	1.107451	1	109.043686	1	-177.757797	1	11	10
H	1.108466	1	110.647881	1	65.739761	1	11	10
H	1.117687	1	109.647865	1	172.573776	1	12	11
H	1.117797	1	110.059631	1	-64.003738	1	13	8
H	1.122712	1	108.510162	1	-55.554905	1	2	7
H	1.116542	1	109.013130	1	166.505264	1	3	2
H	1.118274	1	110.127708	1	66.607567	1	4	3
H	1.107781	1	111.159180	1	-66.187027	1	5	4
H	1.103103	1	112.165878	1	172.432571	1	5	4
H	1.123050	1	109.446297	1	-39.583164	1	1	2
H	0.949724	1	107.964096	1	-72.411896	1	21	3
H	0.947784	1	106.185349	1	-173.920654	1	22	4
H	0.948039	1	106.892204	1	178.674881	1	19	12
H	0.952346	1	106.824066	1	49.598446	1	20	13
H	1.107960	1	111.697517	1	-82.418900	1	14	10
H	1.108020	1	111.454742	1	37.897816	1	14	10
H	1.104642	1	102.097649	1	-158.838898	1	16	15
H	1.107385	1	112.654892	1	-42.340500	1	16	15
H	1.107203	1	111.383591	1	-159.370316	1	23	1
H	1.108474	1	111.762001	1	-39.016521	1	23	1
H	1.104993	1	102.150909	1	-163.551529	1	25	24
H	1.107769	1	111.897774	1	-47.552975	1	25	24

SUMMARY OF PM6 CALCULATION

MOPAC2009 (Version: 9.211W)
 Thu Oct 15 15:37:43 2009
 No. of days left = 315

Empirical Formula: C16 H26 O13 = 55 atoms

PM6 GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER NOXYZ PRNT=2 COMPGF
 H2CMC (Matriz-Z criada no Molden)

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
 SCF FIELD WAS ACHIEVED

HEAT OF FORMATION = -577.84918 KCAL = -2417.72095 KJ
 ENTROPY = 196.7724 CAL/K/MOL
 TOTAL ENERGY = -6104.24466 EV
 ELECTRONIC ENERGY = -54250.85258 EV
 CORE-CORE REPULSION = 48146.60792 EV
 GRADIENT NORM = 0.05865
 DIPOLE = 6.67119 DEBYE
 POINT GROUP: C1
 NO. OF FILLED LEVELS = 84
 IONIZATION POTENTIAL = 10.257158 EV
 HOMO LUMO ENERGIES (EV) = -10.257 -0.705
 MOLECULAR WEIGHT = 426.374
 COSMO AREA = 340.09 SQUARE ANGSTROMS
 COSMO VOLUME = 454.26 CUBIC ANGSTROMS

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 54	H 48	10.32188
H 42	H 46	8.42088
O 28	H 31	6.35999

SCF CALCULATIONS = 366

COMPUTATION TIME = 1 MINUTES AND 1.391 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

PM6 GRADS GNORM=0.10 BONDS VECTORS NOINTER NOXYZ PRNT=2 COMPGF FORCE THERMO
 H2CMC (Matriz-Z criada no Molden)

C	0.00000000 +0	0.00000000 +0	0.00000000 +0			
0.1039						
C	1.54493351 +1	0.00000000 +0	0.00000000 +0	1	0	0
0.0209						
C	1.54327625 +1	110.9927446 +1	0.00000000 +0	2	1	0
0.0489						
C	1.54376731 +1	111.0249206 +1	51.0336489 +1	3	2	1
0.0590						
C	1.53642634 +1	110.6229852 +1	-53.3801199 +1	4	3	2
-0.0478						
O	1.44060196 +1	111.4626319 +1	53.3143329 +1	5	4	3
-0.4316						
O	1.44594126 +1	114.6426968 +1	-63.9118450 +1	2	3	4
-0.4475						
C	1.40892371 +1	120.4569957 +1	-74.0694140 +1	7	2	3
0.3588						
O	1.46408497 +1	102.2897367 +1	90.3484100 +1	8	7	2
-0.5720						

ANEXO 2

Modelagem termodinâmica do sistema níquel(II)-carboximetilcelulose-água

restart;

A concentração total de metal ligado à molécula de CMC é a soma das concentrações dos complexos ML e ML₂.

$$MCMC := ML + ML_2;$$

$$ML + ML_2$$

> A concentração total de ligante é a soma das concentrações das espécies L, HL, H₂L, ML e ML₂.

$$L_{total} := L + HL + H_2L + ML + 2 \cdot ML_2;$$

$$L + HL + H_2L + ML + 2 \cdot ML_2$$

> A massa total de CMC adicionada por volume de solução está relacionada com a concentração total de ligante por um parâmetro denominado SCC, capacidade complexante.

$$CMC_{total} := \frac{L_{total}}{SCC};$$

$$\frac{L + HL + H_2L + ML + 2 \cdot ML_2}{SCC}$$

> A constante de equilíbrio de protonação da espécie L é representada por:

$$expr1 := Kh = \frac{HL}{H \cdot L};$$

$$Kh = \frac{HL}{H \cdot L}$$

> Isolando o termo relativo à concentração de HL:

$$HL := solve(expr1, HL);$$

$$Kh \cdot H \cdot L$$

> E a constante de equilíbrio de protonação da espécie HL é representada por:

$$> expr2 := bh = \frac{H_2L}{H^2 \cdot L};$$

$$expr2 := bh = \frac{H_2L}{H^2 \cdot L}$$

> Isolando o termo relativo à concentração de H₂L:

$$> H_2L := solve(expr2, H_2L);$$

>

$$H_2L := bh \cdot H^2 \cdot L$$

> O mesmo procedimento utilizado nas linhas 4-6 é repetido para o termo relativo à concentração das espécies ML (linhas 7 e 8) e ML₂ (linhas 9 e 10). O objetivo é expressar os equilíbrios das espécies HL, ML e ML₂ em termos de L.

$$expr3 := K1 = \frac{ML \cdot H}{HL \cdot M};$$

$$K1 = \frac{M}{Kh \cdot L \cdot M}$$

$ML := \text{solve}(\text{expr2}, ML);$

$$ML$$

$\text{expr4} := B2 - \frac{ML2}{L^2 \cdot M};$

$$B2 - \frac{ML2}{L^2 \cdot M}$$

$ML2 := \text{solve}(\text{expr4}, ML2);$

$$B2 \cdot L^2 \cdot M$$

> A expressão geral para a constante de equilíbrio dos complexos ML e ML₂ é definida pela razão da concentração total de metal ligado à carboximetilcelulose pela concentração total de metal no sistema e massa total de CMC adicionada por unidade de volume de solução.

$eK := \frac{MCMC}{M \cdot CMC_{total}};$

$$\frac{(ML + ML2) \cdot SCC}{M \cdot (L + Kb \cdot H \cdot L + H2L + ML + 2 \cdot ML2)}$$

> Simplificando a expressão eK:

$\text{expr5} := \text{simplify}(eK);$

$$\frac{(ML + ML2) \cdot SCC}{M \cdot (L + Kb \cdot H \cdot L + H2L + ML + 2 \cdot ML2)}$$

ANEXO 3

Input e output dos diagramas de Pourbaix dos sistemas níquel(II)-água e níquel(II)-carboximetilcelulose-água

3,9,5,0/HYDRA,t=25 C,p=1 bar

Sistema níquel e água

H+

e-

Ni2+

H2	,	-3.15	2	2	0
Ni (OH) 2	,	-20.01	-2	0	1
Ni (OH) 3-	,	-29.7	-3	0	1
Ni (OH) 42-	,	-45.0	-4	0	1
Ni2OH3+	,	-9.8	-1	0	2
Ni4 (OH) 44+	,	-27.9	-4	0	4
NiOH+	,	-9.5	-1	0	1
O2	,	-83.12	-4	-4	0
OH-	,	-14.0	-1	0	0
b-NiOOH(c)	,	-28.44	-2.75	-0.75	1
g-NiO2(s)	,	-50.45	-3.67	-1.67	1
Ni(c)	,	-8.11	0	2	1
Ni (OH) 2 (c)	,	-10.5	-2	0	1
NiO(c)	,	-12.45	-2	0	1

EH, e-, H+, Ni2+,
LAV,0.0 -14.0
LAV,16.9997479 -33.9031463
T,0.001

TABLE output from program SED (I.Puigdomenech (1983) TRITA-00K-3010)

Chemical components:3

Sistema níquel e água

Concentrations:

log10(ACTIVITY) varied between 0.000E+00 and -1.400E+01 for: H+

log10(ACTIVITY) constant=0.000E+00 for: e-

TOT.CONC. constant=1.000E-03 for: Ni2+

Component in X-axis is H+, Y-values: log10(concentration)

There are 30 lines and 16 columns

Generate predominance diagram through logarithmic diagram

H+ (aq)	Ni2+ (aq)	H2 (g)	α -Ni (OH) 2 (aq)	Ni (OH) 42- (aq)	Ni (OH) 3- (aq)
0,00	-3,00	-20,15	-23,01	-99,00	-32,70
-0,46	-3,00	-21,08	-22,07	-99,00	-31,30
-0,93	-3,00	-22,01	-21,14	-99,00	-29,90
-1,40	-3,00	-22,95	-20,21	-99,00	-28,50
-1,86	-3,00	-23,88	-19,27	-99,00	-27,10
-2,33	-3,00	-24,81	-18,34	-99,00	-25,70
-2,80	-3,00	-25,75	-17,41	-99,00	-24,30
-3,26	-3,00	-26,68	-16,47	-34,93	-22,90
-3,73	-3,00	-27,61	-15,54	-33,06	-21,50
-4,20	-3,00	-28,55	-14,61	-31,20	-20,10
-4,66	-3,00	-29,48	-13,67	-29,33	-18,70
-5,13	-3,00	-30,41	-12,74	-27,46	-17,30
-5,60	-3,00	-31,35	-11,81	-25,60	-15,90
-6,06	-3,00	-32,28	-10,87	-23,73	-14,50
-6,53	-3,00	-33,21	-9,94	-21,86	-13,10

[illegible]

TOT.CONC. constant=1.000E-03 for: Ni+2

TOT.CONC. constant=1.000E-03 for: CMC-2

Component in X-axis is H+, Y-values: log10(concentration)

There are 30 lines and 21 columns

Generate predominance diagram through logarithmic diagram

H+(aq)	Ni2+(aq)	L(aq)	H2(g)	α -Ni(OH)2(aq)	Ni(OH)42-(aq)
0,00	-3,00	-17,00	-20,15	-23,00	-99,00
-0,46	-3,00	-16,06	-21,08	-23,93	-99,00
-0,93	-3,00	-15,13	-22,01	-24,86	-99,00
-1,40	-3,00	-14,21	-22,95	-25,80	-99,00
-1,86	-3,00	-13,29	-23,88	-26,73	-99,00
-2,33	-3,00	-12,41	-24,81	-27,66	-99,00
-2,80	-3,00	-11,61	-25,75	-28,60	-99,00
-3,26	-3,00	-10,92	-26,68	-29,53	-34,93
-3,73	-3,00	-10,34	-27,61	-30,46	-33,06
-4,20	-3,00	-9,82	-28,55	-31,40	-31,20
-4,66	-3,00	-9,34	-29,48	-32,33	-29,33
-5,13	-3,00	-8,86	-30,41	-33,26	-27,46
-5,60	-3,00	-8,40	-31,35	-34,20	-25,60
-6,06	-3,00	-7,93	-32,28	-99,00	-23,73
-6,53	-3,00	-7,46	-33,21	-99,00	-21,93
-7,00	-4,00	-7,00	-34,15	-99,00	-21,00
-7,46	-4,93	-6,53	-99,00	-99,00	-20,06
-7,93	-5,86	-6,06	-99,00	-99,00	-19,13
-8,40	-6,80	-5,60	-99,00	-99,00	-18,20
-8,86	-7,73	-5,13	-99,00	-99,00	-17,26
-9,33	-8,66	-4,67	-99,00	-99,00	-16,33
-9,80	-9,60	-4,22	-99,00	-99,00	-15,40
-10,26	-10,53	-3,80	-99,00	-99,00	-14,46
-10,73	-11,46	-3,45	-99,00	-99,00	-13,53
-11,20	-12,40	-3,21	-99,00	-99,00	-12,60
-11,66	-13,33	-3,08	-99,00	-99,00	-11,66
-12,13	-14,26	-3,03	-99,00	-99,00	-10,73
-12,60	-15,20	-3,01	-99,00	-99,00	-9,80
-13,06	-16,13	-3,00	-99,00	-99,00	-8,86
-13,53	-17,06	-3,00	-99,00	-99,00	-7,93
-14,00	-18,00	-3,00	-99,00	-99,00	-7,00

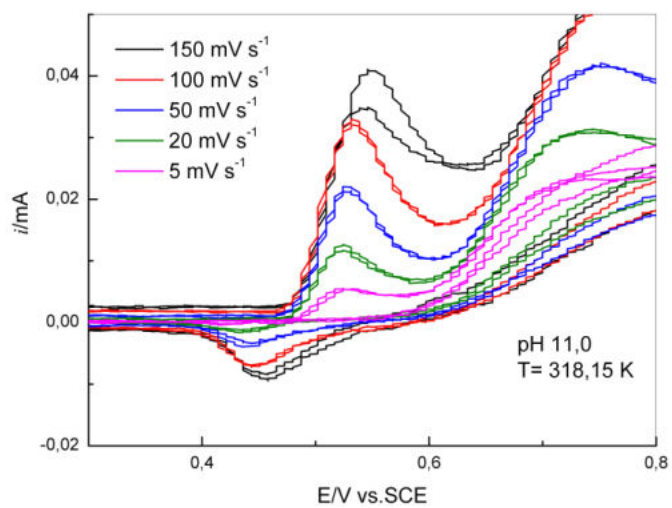
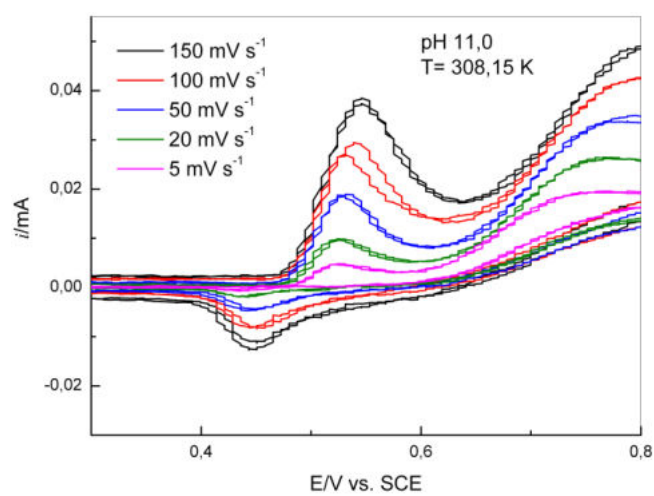
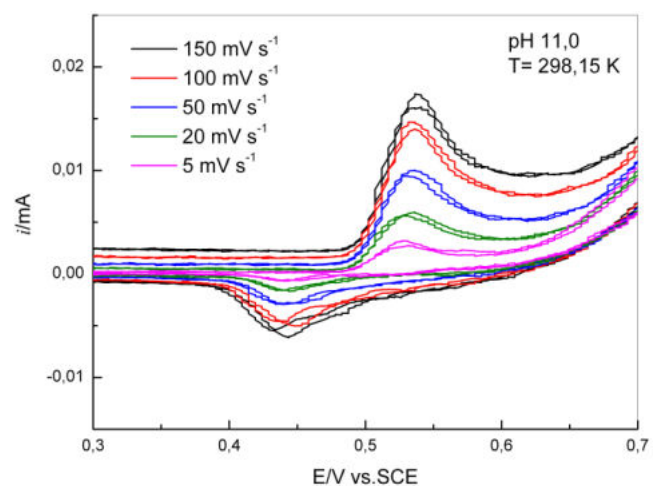
Ni(OH)3-(aq)	Ni2OH3+(aq)	Ni4(OH)44+(aq)	NiOH+(aq)	O2(g)
-32,00	-15,00	-99,00	-12,00	-99,00
-30,60	-14,53	-99,00	-11,53	-99,00
-29,20	-14,06	-99,00	-11,06	-99,00
-27,80	-13,60	-33,40	-10,60	-99,00
-26,40	-13,13	-31,53	-10,13	-99,00
-25,00	-12,66	-29,66	-9,66	-99,00
-23,60	-12,20	-27,80	-9,20	-99,00
-22,20	-11,73	-25,93	-8,73	-99,00
-20,80	-11,26	-24,06	-8,26	-99,00
-19,40	-10,80	-22,20	-7,80	-99,00
-18,00	-10,33	-20,33	-7,33	-33,41
-16,60	-9,86	-18,46	-6,86	-31,54
-15,20	-9,40	-16,60	-6,40	-29,68
-13,80	-8,93	-14,73	-5,93	-27,81
-12,46	-8,60	-13,13	-5,53	-25,94
-12,00	-10,00	-15,00	-6,00	-24,08
-11,53	-11,40	-16,86	-6,46	-22,21
-11,06	-12,80	-18,73	-6,93	-20,34
-10,60	-14,20	-20,60	-7,40	-18,48

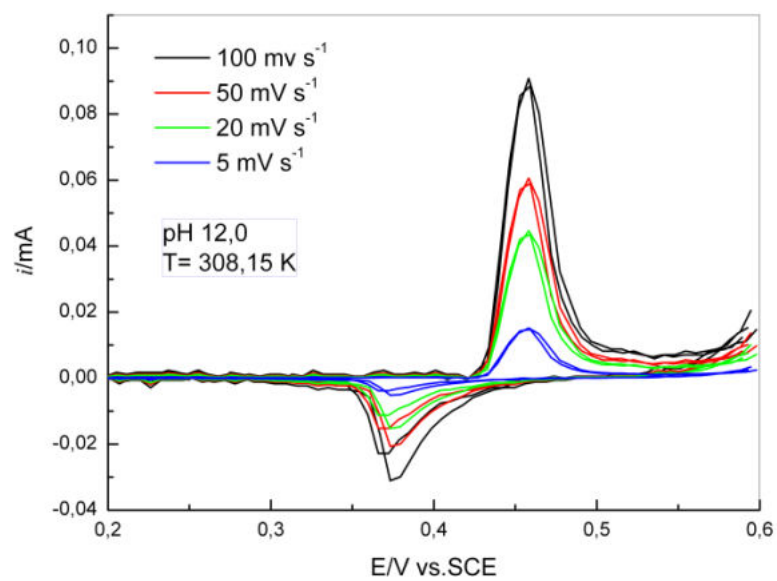
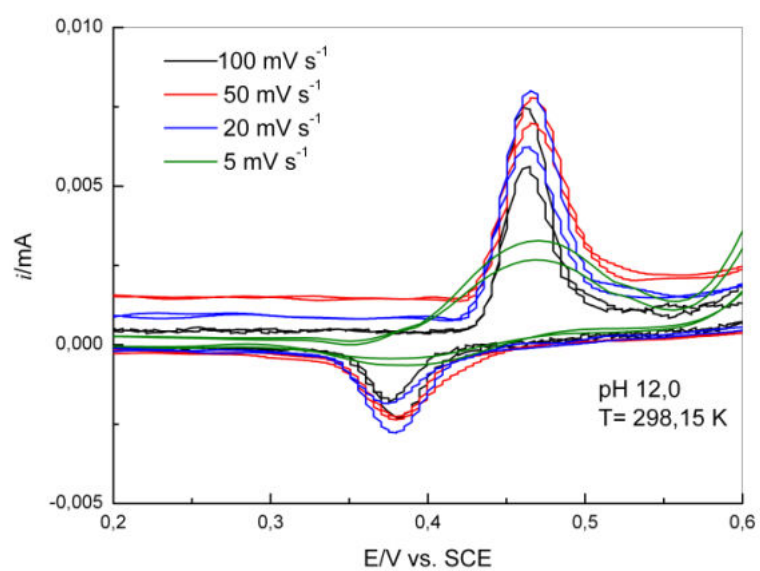
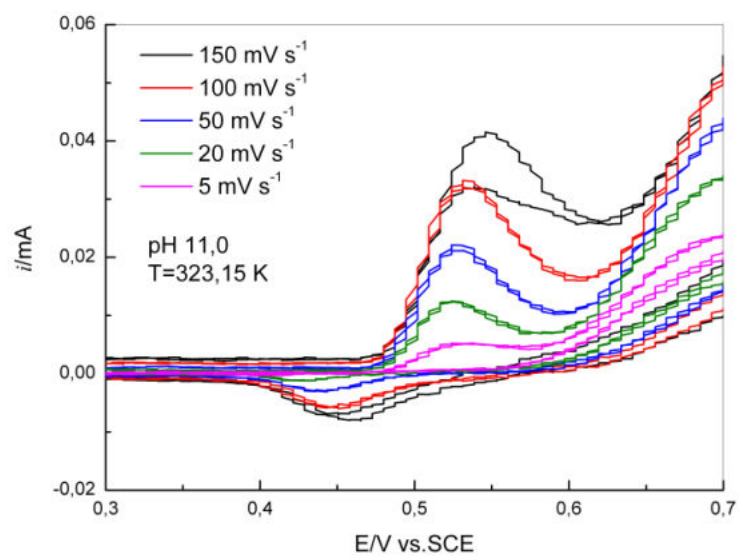
OH ⁻ (aq)	HL (aq)	H2L (aq)	NiL (aq)	NiL2 (aq)	β-NiOOH (s)
-14,00	-6,00	-3,00	-17,00	-32,00	-99,00
-13,53	-5,53	-3,00	-16,06	-30,13	-99,00
-13,06	-5,07	-3,00	-15,13	-28,27	-99,00
-12,60	-4,61	-3,00	-14,21	-26,42	-99,00
-12,13	-4,16	-3,00	-13,29	-24,59	-99,00
-11,66	-3,75	-3,21	-12,41	-22,83	-99,00
-11,20	-3,41	-3,45	-11,61	-21,22	-99,00
-10,73	-3,18	-3,80	-10,92	-19,84	-99,00
-10,26	-3,07	-4,22	-10,34	-18,68	-99,00
-9,80	-3,00	-4,67	-9,82	-17,65	-99,00
-9,33	-3,00	-5,13	-9,34	-16,68	-99,00
-8,86	-3,00	-5,60	-8,86	-15,73	-99,00
-8,40	-3,00	-6,06	-8,40	-14,80	-99,00
-7,93	-3,00	-6,53	-7,93	-13,86	-99,00
-7,46	-3,00	-7,00	-7,53	-13,00	-99,00
-7,00	-3,00	-7,46	-8,00	-13,00	-99,00
-6,53	-3,00	-7,93	-8,46	-13,00	-99,00
-6,06	-3,00	-8,40	-8,93	-13,00	-99,00
-5,60	-3,00	-8,86	-9,40	-13,00	-99,00
-5,13	-3,00	-9,34	-9,86	-13,00	-99,00
-4,66	-3,00	-9,82	-10,32	-13,01	-99,00
-4,20	-3,00	-10,30	-10,82	-13,05	-99,00
-3,73	-3,18	-10,92	-11,34	-13,14	-99,00
-3,26	-3,41	-11,61	-11,92	-13,37	-99,00
-2,80	-3,75	-12,41	-12,61	-13,82	-99,00
-2,33	-4,16	-13,29	-13,41	-14,50	-99,00
-1,86	-4,61	-14,21	-14,29	-15,32	-99,00
-1,40	-5,07	-15,13	-15,21	-16,22	-99,00
-0,93	-5,53	-16,06	-16,13	-17,14	-99,00
-0,467	-6,00	-17,00	-17,06	-18,06	-99,00

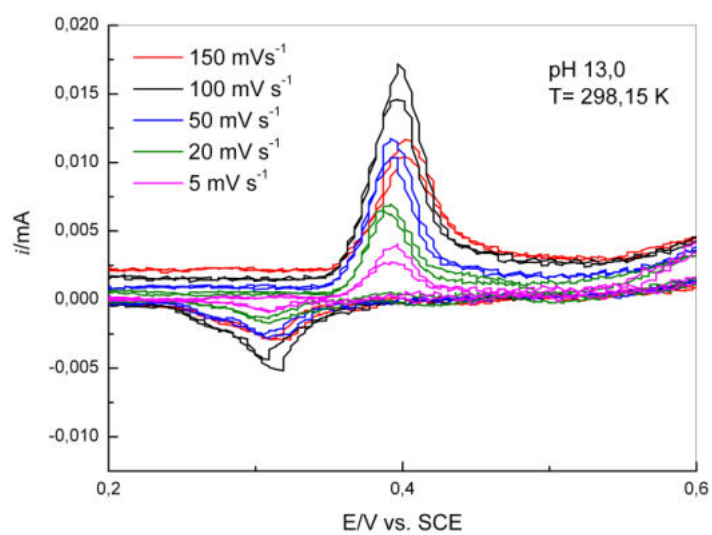
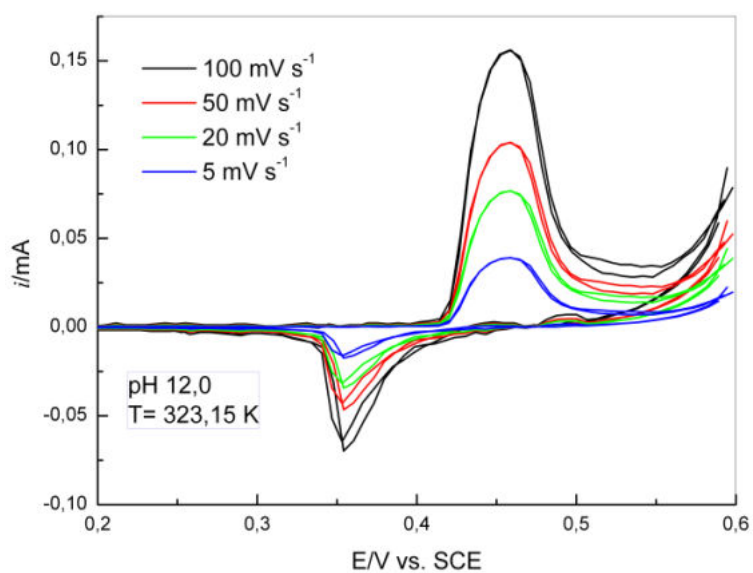
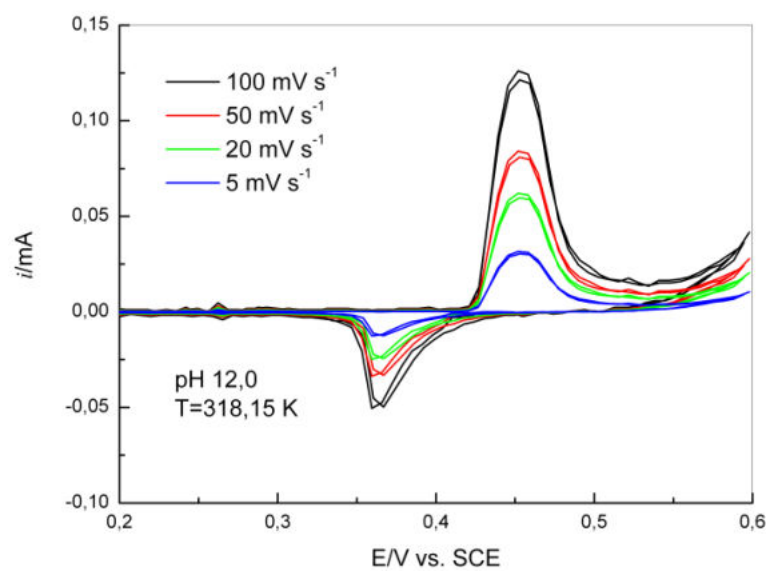
[illegible]

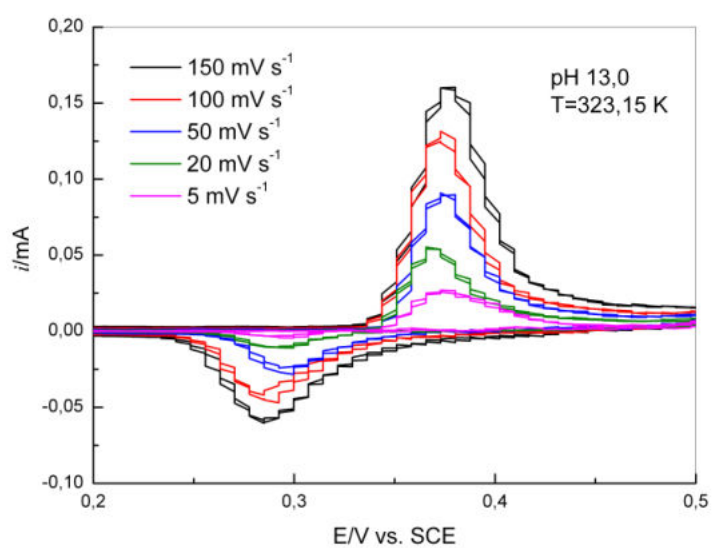
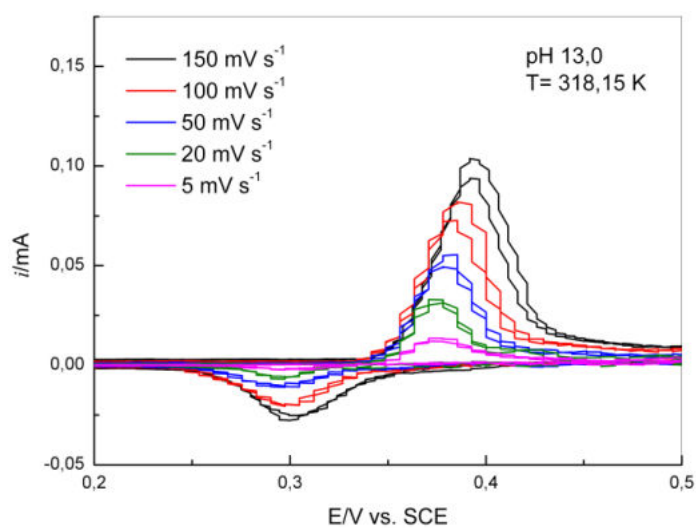
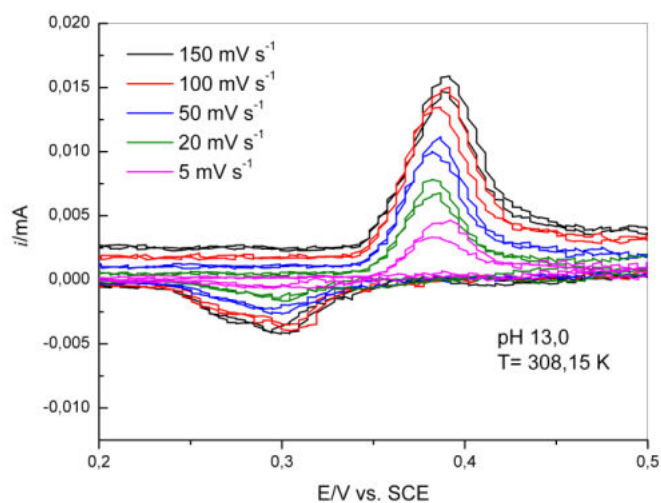
ANEXO 4

Voltamogramas Cíclicos









ANEXO 5

Modelagem matemática da nucleação do níquel na presença e na ausência de CMC sobre substrato de platina

restart;

Aplicação do modelo de nucleação de Scharifker-Hills.

A função $y(x)$ é relativa à nucleação progressiva, enquanto que a função $z(x)$ é relativa à nucleação instantânea.

$$y: x \mapsto \frac{1,2254}{x} \cdot (1 - \exp(-2,3367 \cdot (x)^2))^2;$$

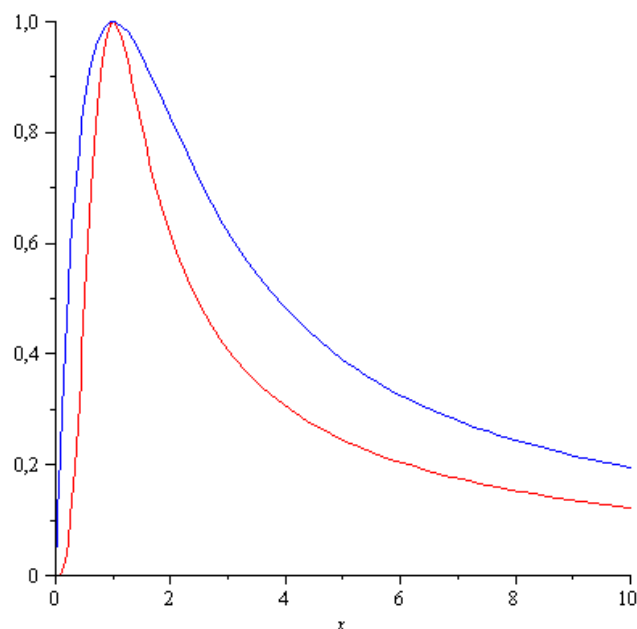
$$x \mapsto \frac{1,2254 (1 - e^{(-1) \cdot 2,3367 \cdot x^2})^2}{x}$$

$$z: x \mapsto \frac{1,9542}{x} \cdot (1 - \exp(-1,2564 \cdot (x)^2))^2;$$

$$x \mapsto \frac{1,9542 (1 - e^{(-1) \cdot 1,2564 \cdot x^2})^2}{x}$$

Construindo os respectivos gráficos para nucleação progressiva (vermelho) e instantânea (azul).

`plot([y(x),z(x)],x=0..10,color=[red,blue]);`



> Importando os dados dos experimentos cronoamperométricos e nomeando a matriz de dados.

> `ImportMatrix("C:\Documents and Settings\marilina\Desktop\niquel.txt", source delimited, delimiter = " ", format = rectangular, datatype = anything, transpose = false, skiplines = 2);`

```

101 x 2 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order

```

```
> A := %;
```

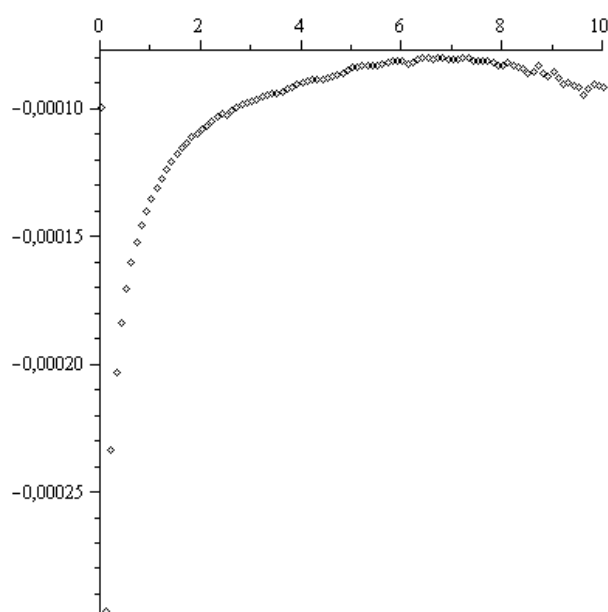
```

101 x 2 Matrix
Data Type: anything
A := Storage: rectangular
Order: Fortran order

```

Construindo o gráfico do experimento cronoamperométrico (corrente versus tempo).

```
> plots[printplot]([4]);
```



Importando os dados correspondentes à variável tempo e normalizando a variável tempo. As coordenadas do transiente foram obtidas utilizando o "probe point".

```
> B := Matrix(91, 1):
```

```
> for i from 1 to 91 do B[i, 1] :=  $\frac{A[i, 1]}{0,0082030924}$ ; end: eval(B);
```

```

91 x 1 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order

```

Importando os dados correspondentes à variável corrente e normalizando a variável corrente.

```
> C := Matrix(91, 1):
```

```
> for i from 1 to 91 do C[i, 1] := A[i, 2]; end: eval(C);
```

```

91 x 1 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order

```

```

> E := Matrix(91, 1):
> for i from 1 to 91 do
  E[i, 1] :=  $\left( \frac{C[i, 1]}{-2.96434587e-4} \right)^2$ ;
end;
eval(E);

```

91 x 1 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order

Construindo a matriz final de dados e construindo o respectivo gráfico.

```

> F := Matrix(91, 2):
> for i from 1 to 91 do
  F[i, 1] := B[i, 1];
  F[i, 2] := E[i, 1];
end;
eval(F);

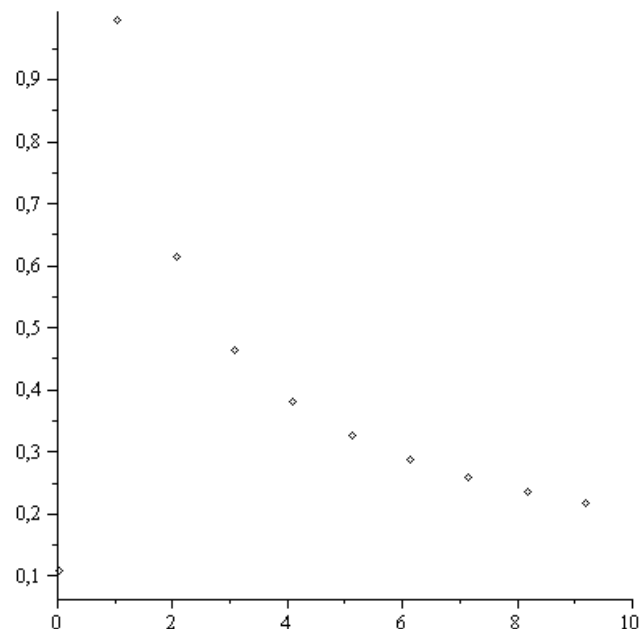
```

91 x 2 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order

```

> plots[pointplot]([F]);

```



restart:

Aplicação do modelo de nucleação de Scharifker-Hills.

A função $y(x)$ é relativa à nucleação progressiva, enquanto que a função $z(x)$ é relativa à nucleação instantânea.

$$y : x \mapsto \frac{1.225}{x} \cdot \left(1 - \exp(-2.3367 \cdot (x)^2) \right)^2;$$

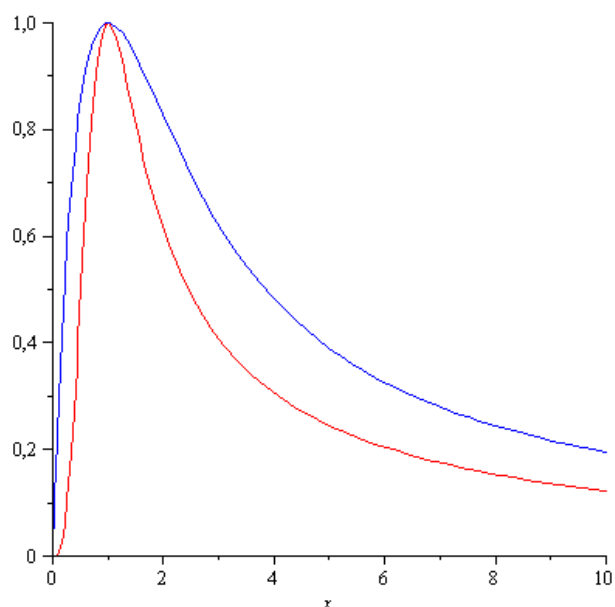
$$x \rightarrow \frac{1.2251 \left(1 - e^{(-1) \cdot 1.2251 x^2}\right)^2}{x}$$

$$z := x \rightarrow \frac{1.9542}{x} \cdot (1 - \exp(-1.2564 \cdot (x)))^2;$$

$$x \rightarrow \frac{1.98/2 \left(1 - e^{(-1) \cdot 1.2564 x}\right)^2}{x}$$

Construindo os respectivos gráficos para nucleação progressiva (vermelho) e instantânea (azul).

```
plot( y(x),z(x) [,x=0..10,color = [red,blue] );
```



> Importando os dados dos experimentos cronoamperométricos e nomeando a matriz de dados.

```
> ImportMatrix
{ "C:\Documents and
Settings \Martina\Desktop\uniquel 040.txt",
source = delimited, delimiter = " ", format = rectangular,
datatype = anything, transpose = false, skiplines = 2};
```

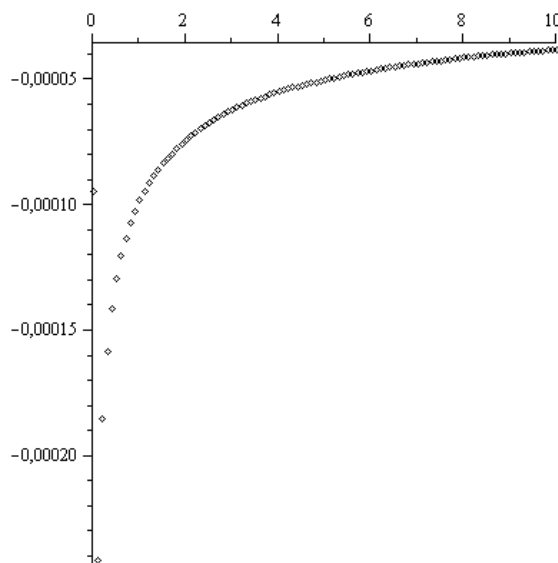
```
101 x 2 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order
```

```
> A := %;
```

```
A :=
101 x 2 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order
```

Construindo o gráfico do experimento cronoamperométrico (corrente versus tempo).

```
> plots[printplot]([4]);
```

Importando os dados correspondentes à variável tempo e normalizando a variável tempo. As coordenadas do transiente foram obtidas utilizando o "probe point".

```
> B: Matrix(91,1):
```

```
> for i from 1 to 91 do B[i,1]:  $\frac{A[i,1]}{0.0982030924}$ ; end: eval(B);
```

```
91 x 1 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order
```

Importando os dados correspondentes à variável corrente e normalizando a variável corrente.

```
> C: Matrix(91,1):
```

```
> for i from 1 to 91 do C[i,1]: A[i,2]; end: eval(C);
```

```
91 x 1 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order
```

```
> E: Matrix(91,1):
```

```
> for i from 1 to 91 do
```

```
    E[i,1]:  $\left( \frac{C[i,1]}{-2.41423758e-4} \right)^2$ ;
```

```
end;
```

```
eval(E);
```

```
91 x 1 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order
```

Construindo a matriz final de dados e construindo o respectivo gráfico.

```
> F: Matrix(91,2):
```

```

> for i from 1 to 91 do
  B[i,1] := B[i,1];
  E[i,2] := E[i,1];
end;
eval(E);

```

91 x 2 Matrix
Data Type: anything
Storage: rectangular
Order: Fortran order

```

> plots[displayplot]([B]);

```

